

KRISTOPHER GUMS XAVIER MENDES

**ESTUDOS DA REATIVIDADE DE COQUES DE
CARVÕES CATARINENSES ATRAVÉS DA
GASEIFICAÇÃO COM CO₂**

Dissertação apresentada como requisito
parcial à obtenção do grau de Mestre.
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química,
Centro Tecnológico,
Universidade de Santa Catarina.
Orientador: Prof. Humberto Jorge José

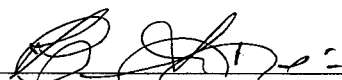
FLORIANÓPOLIS

1995

KRISTOPHER GUMS XAVIER MENDES


**ESTUDOS DA REATIVIDADE DE COQUES DE
CARVÕES CATARINENSES ATRAVÉS DA
GASEIFICAÇÃO COM CO₂**


**ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.**


Prof. Humberto Jorge José, Dr. rer. nat.
Orientador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Nivaldo Cabral Kuhnen, Ph. D.


Prof. Humberto Gracher Riella, Dr. Ing.


Prof. Luismar Marques Porto, Ph. D.

“A teoria ensina o que se pode fazer. A prática, aquilo que não se pode ou não se deve fazer.”

Afonso Schmidt

À minha mãe, Yara Gums Xavier, pelo incentivo e compreensão demonstrados, e aos meus avós e irmã pelo apoio.

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Dr. Humberto Jorge José pela oportunidade de ser seu primeiro orientando, e pela dedicação com que orientou-me durante a realização deste trabalho.
- Ao professor Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen pela dedicação e coorientação neste trabalho.
- Ao professor Dr. Humberto Gracher Riella pelo auxílio na realização de parte das análises.
- A professora Dra. Regina de Fátima P. M. Moreira pela colaboração e atenção concedida.
- Ao técnico Detlev Brall do CERTI-UFSC pelos prestimosos serviços.
- Aos amigos Edevilson Silva, Eiza D. dos Santos, Patrícia D. S. da Natividade e Rogéria D'El Rei S. S. Martins por todo o apoio prestado .
- Aos colegas de trabalho Michael Peterson e Silvia Maria da Silva Egues, pela dedicação demonstrada na realização deste trabalho.
- Ao Engenheiro e grande ser humano Hedges Feitoza.
- Ao Departamento de Química em cujos laboratórios foram realizadas algumas análises para este trabalho.
- Ao Departamento de Engenharia Química e seus professores por concederem-me tempo e condições necessárias para o desenvolvimento deste trabalho.
- Ao CENPES pela realização das análises de Fluorescência de Raio-X.
- Ao CNPq pelo apoio financeiro .
- Ao SIECESC (Sindicato da Indústria da Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina) representado pelo Engenheiro Fernando Zankan, pelo fornecimento das amostras utilizadas nestre trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
RESUMO	x
ABSTRACT.....	xi
1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1 Reações Químicas Básicas.....	15
2.2 Reatividade.....	17
2.3 Reação Gás-Carbono.....	18
2.4 Fundamentos da Cinética de Reação.....	20
2.5 Mecanismo de Reatividade.....	23
2.6 Parâmetros de Influência para a Reatividade.....	24
2.6.1 Micro-Estrutura das Amostras.....	24
2.6.2 Grau de Carbonificação.....	25
2.6.3 Constituintes Inorgânicos.....	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1 Análise dos Carvões e Coques Utilizados.....	28
3.1.1 Tratamento Ácido.....	28
3.1.2 Pirólise.....	28
3.1.3 Caracterização das Amostras.....	28
3.2 Programa de Medida.....	29
3.3 Estrutura Experimental.....	30
3.3.1 Pirólise.....	30
3.3.1.1 Descrição da Aparato.....	30
3.3.1.2 Procedimento da Pirólise.....	30
3.3.2 Gaseificação.....	32
3.3.2.1 Descrição da Aparato.....	32
3.3.2.1.1 O Reator.....	34

3.3.2.1.2	O Forno.....	34
3.3.2.2	Procédimento da Gaseificação.....	38
3.4	Controle da Temperatura.....	39
3.5	O Coque.....	39
3.6	Análise dos Gases.....	40
3.7	Interpretação do Balanço de Massa.....	42
3.7.1	Balanço para o Dióxido de Carbono e Mistura Dióxido de Carbono/Monóxido de Carbono.....	42
3.8	Determinação das Constantes de Langmuir-Hinshelwood, Energias de Ativação e Fatores de Frequência Correspondentes....	45
3.8.1	Aspectos do Método da Verossimilhança.....	45
3.9	Erros.....	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
4.1	Influência do Tratamento Ácido e da Pirólise sobre a Estrutura e Composição dos Coques.....	48
4.1.1	Análise das Amostras.....	48
4.1.2	Matéria Inorgânica.....	48
4.1.3	Adsorção de CO ₂	49
4.1.4	Distribuição da Meso e Macroporosidade.....	50
4.1.5	Análise Estrutural da Amostra.....	50
4.2	Influência da Taxa de Reação sobre o Grau de Conversão.....	56
4.2.1	Determinação da Ordem de Reação.....	59
4.3	Influência da Composição do meio Gaseificante sobre a Taxa de Reação.....	61
4.4	Influência da Temperatura.....	68
5	CONCLUSÕES.....	77
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79

LISTA DE TABELAS

	<u>PÁG.</u>
TABELA I - Reações básicas do material carbonoso na gaseificação.....	15
TABELA II - Possíveis utilizações para o carvão.....	16
TABELA III - Potência elétrica do forno em função da temperatura desejada para o forno.....	34
TABELA IV - Características do fio elétrico Alcrofer-I.....	35
TABELA V - Análise elementar e imediata das amostras.....	48
TABELA VI - Composição elementar das cinzas.....	49
TABELA VII - Avaliação da microporosidade por CO ₂	49
TABELA VIII - Análise do volume dos poros.....	50
TABELA IX - Valores obtidos para as constantes de Langmuir em função da temperatura de gaseificação.....	65
TABELA X - Valores das constantes de Langmuir-Hinshelwood obtidos pelos métodos da linearização e da verossimilhança.....	66
TABELA XI - Energias de ativação e fatores de frequência para as constantes de Langmuir e para as etapas intermediárias.....	73
TABELA XII - Valores das energias de ativação e fatores de frequência globais para reação de gaseificação com CO ₂	75

LISTA DE FIGURAS

		<u>PÁG.</u>
FIGURA I	- Visualização da partícula carbonosa e filme hidrodinâmico....	19
FIGURA II	Temperatura de pirólise com o tempo.....	31
FIGURA III	- Sistema de reação.....	33
FIGURA IV	- Reator.....	36
FIGURA V	- Corte esquemático do forno.....	37
FIGURA VI	- Cromatograma dos gases nas colunas Porapak Q e Peneira Molecular 5A.....	41
FIGURA VII	- Composição elementar aproximada das amostras obtida por microscopia eletrônica.....	51
FIGURA VIII	- Micro-análise e espectro dos constituintes do carvão 4500.....	52
FIGURA IX	- Micro-análise e espectro dos constituintes do carvão DEMI....	53
FIGURA X	- Micro-análise e espectro dos constituintes do coque 4500.....	54
FIGURA XI	- Micro-análise e espectro dos constituintes do coque DEMI.....	55
FIGURA XII	- Dependência do grau de conversão com o tempo de reação de gaseificação para diferentes coques com CO ₂ a 975 °C.....	57
FIGURA XIII	- Dependência da área específica dos coques 4500 e DEMI com o grau de conversão para gaseificações realizadas a 925 °C com CO ₂	58

FIGURA XIV	- Dependência da taxa de reação com o emprego de diferentes ordens de reação n em função do grau de conversão para a gaseificação do coque 4500 com CO_2 a 900°C	60
FIGURA XV	- Dependência da taxa de reação com o emprego de diferentes ordens de reação n em função do grau de conversão para a gaseificação do coque DEMI com CO_2 a 900°C	60
FIGURA XVI	- Dependência da taxa de reação de gaseificação do coque 4500 com o grau de conversão para diferentes relações de mistura CO_2/N_2 a 900°C	62
FIGURA XVII	- Dependência da taxa de reação de gaseificação do coque 4500 com o grau de conversão para diferentes relações de mistura $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{N}_2$ a 900°C	62
FIGURA XVIII	- Determinação das constantes k_1 e k_2 para o coque 4500 a 900°C	64
FIGURA XIX	- Determinação da constante k_3 para o coque 4500 a 900°C	65
FIGURA XX	- Valores da taxa de reação obtidos experimentalmente e pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood a 925°C	67
FIGURA XXI	- Taxa de reação do coque 4500 em função da conversão na gaseificação com $\text{CO}_2/\text{N}_2(80/20)$ com temperaturas variando de 900 a 975°C	68

FIGURA XXII	- Diagrama de Arrhenius para obtenção da energia de ativação global E_a e do fator de frequência global k_o para o coque 4500.....	70
FIGURA XXIII	- Diagrama de Arrhenius para obtenção da energia de ativação intermediária E_{a1} e do fator de frequência k_{o1}	71
FIGURA XXIV	- Diagrama de Arrhenius para obtenção da energia de ativação intermediária E_{a2} e do fator de frequência k_{o2}	71
FIGURA XXV	- Diagrama de Arrhenius para obtenção da energia de ativação intermediária E_{a3} e do fator de frequência k_{o3}	72
FIGURA XXVI	- Taxa de reação do coque 4500 em função da conversão na gaseificação com CO_2 com temperaturas variando de 900 a 975 °C.....	74
FIGURA XXVII	- Taxa de reação do coque DEMI em função da conversão na gaseificação com CO_2 com temperaturas variando de 900 a 975 °C.....	74

RESUMO

Diversas investigações a respeito da cinética da gaseificação têm sido realizadas para elaboração de projetos e construção de gaseificadores. Carvões e seus coques são materiais heterogêneos, complexos, e a descrição completa de todos os mecanismos físicos e químicos que controlam as reações de gaseificação ainda não são bem conhecidos, principalmente com relação aos carvões catarinenses. Esse trabalho teve por objetivo estudar a influência de dois tipos de carvão/coque sobre a cinética das reações de gaseificação. Os coques foram pirolisados a 1100 °C, em atmosfera inerte, a partir de dois carvões catarinenses. A reatividade destes coques foi determinada com CO₂ (fluxo de 0,5 NI/min) em um reator de aço 316 L a temperaturas de 900 °C a 975 °C, e uma pressão total de 1 atmosfera. Para se estudar a influência da pressão parcial do CO₂ e o efeito do produto CO sobre a velocidade de reação, um tipo de coque foi gaseificado com misturas de CO₂/N₂ e CO₂/CO/N₂. Para a discussão dos dados cinéticos foi utilizada uma equação de velocidade com ordem de reação $n=1$, relativa ao carbono como medida para a reatividade, a qual melhor descreveu o comportamento desses coques durante a gaseificação. Os dados experimentais dos sistemas CO₂/N₂-Coque e CO₂/CO/N₂-Coque, ajustaram-se bem a uma equação do tipo Langmuir-Hinshelwood. Na análise dos resultados foram considerados a influência do grau de conversão, superfície interna, matéria mineral dos carvões e modificações estruturais sofridas pelo tratamento ácido e pirólise.

ABSTRACT

The literature shows that several investigations concerning gasification kinetics have been carried out for design and construction of gasifiers. Coal and coke are heterogeneous, complex materials, and a full description of the physical and chemical mechanisms that control the gasification reactions is still unknown, mainly regarding Santa Catarina's coals. The goal of this work is to study the influence of two types of coal /coke on the gasification kinetic parameters. Two kinds of Santa Catarina's coals were pyrolysed at 1100°C under inert atmosphere. The reactivities of the resulting cokes were determined with CO₂ (0.5Nl/min) in a 316 L stainless steel flow reactor, heated at 900-975°C and atmospheric pressure. One sample of coke was gasified with mixtures of CO₂/N₂ and CO₂/CO/N₂ in order to study the influence of the partial pressure of CO₂ and the effect of the CO produced on the reaction rate. In order to discuss the kinetic data a first order rate equation with respect to carbon was used to measure the reactivity, and fit well coke behaviors during gasification. The experimental data of CO₂/N₂ and CO₂/CO/N₂ systems were adjusted to a Langmuir-Hinshelwood equation. The influence of conversion, surface area, coal mineral matter and structural modification by acid treatment and pyrolysis were considered in the analysis of the results.

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO:

Antes de qualquer avaliação do potencial de utilização do carvão, uma das maiores reservas energéticas do Brasil, precisamos investigar do que consiste a química do carvão para que se possa traçar perspectivas e tendências para sua utilização.

Não obstante o fato de conter reservas da ordem de $2,537 \times 10^6$ tep (toneladas equivalentes de petróleo), que indicam serem estas seis vezes superiores às do petróleo, localizadas em sua quase totalidade na Região Sul, o carvão participa com pouco mais de 1% da Matriz Energética Nacional. Entretanto deve-se buscar o desenvolvimento de novas tecnologias, bem como melhor aproveitar outras já estabelecidas, com aplicação pouco difundida /27/.

Na gaseificação de carvão/coques, o componente orgânico é convertido completamente em gás, e somente a cinza permanece como resíduo. Isto ocorre submetendo-se o carvão a uma reação com agentes gaseificantes tais como H_2O , O_2 , CO_2 , ou H_2 a altas temperaturas. Estas reações entretanto iniciam-se com uma série de reações de decomposição térmica, as quais alteram a estrutura do coque resultante.

A influência da estrutura e das propriedades do carvão sobre a reatividade é, do ponto de vista da gaseificação do carvão, muito importante e, por ser este de estrutura complexa e heterogênea, torna-se difícil descrever todos os processos físicos e químicos que controlam as reações de gaseificação /11, 20/.

Através dos estudos da cinética de gaseificação, pretende-se relacionar parâmetros como porosidade, superfície interna, estrutura dos poros, teor de carbono ("Rank") e matéria mineral com a reatividade do carvão. Embora não se tenha encontrado correlações satisfatórias para estes parâmetros, pesquisadores como Walker /47, 48/ relatam como

fatores fundamentais para a determinação da reatividade as concentrações de centros ativos, a ação catalítica da matéria mineral, e a difusão do reagente e dos produtos gasosos através dos poros.

A difusão dos constituintes gasosos pode ter como parâmetro de influência a estrutura porosa dos coques /35,41/.

Existem carvões com altos teores de matéria inorgânica (até de 50%) , sendo constituídos estes na sua maioria por silicatos e metais com possível atividade catalítica (Fe, Na, K e Mg) /4,7,29,36/.

A concentração de centros ativos pode também ser influenciada pela estrutura dos poros, sendo que na avaliação do número de centros ativos podem ser utilizadas técnicas como TPD (Dessorção com temperatura programada) ou até mesmo a relação entre a área superficial total e a área superficial ativa /11/.

Outro aspecto importante está na determinação das condições de pirólise, pois tais condições juntamente com as características do carvão original irão influenciar consideravelmente a reatividade dos coques resultantes /29,33/.

Embora existam na literatura boas equações cinéticas para descrição das reações de gaseificação, deve-se analisar caso por caso, devido aos diferentes tipos de materiais carbonosos utilizados e as condições de processo.

Estudos realizados por José ²/23/ mostram que os carvões catarinenses possuem reatividade suficientemente alta para que possam ser utilizados em processos industriais de gaseificação.

O presente trabalho portanto tem como objetivos principais estudar a reatividade de coques catarinenses (Coque 4500 e Coque 4500 DEMI) da camada geológica Bonito, ainda pouco explorada, através da reação com dióxido de carbono (reação de Boudouard) e

verificar o modelo cinético que melhor descreve o comportamento destes coques durante a reação de gaseificação com CO_2 .

REVISÃO DA LITERATURA

2. REVISÃO DA LITERATURA:

2.1 Reações Químicas Básicas

O processo de gaseificação do carvão tem como uma das etapas a pirólise, caracterizada pela decomposição térmica do carvão e a conseqüente formação de coque, alcatrão e constituintes gasosos (CO , H_2 , CH_4). Após a pirólise poderão ocorrer reações heterogêneas gás-sólido e reações homogêneas, onde os produtos gasosos irão reagir entre si ou até mesmo com o meio gaseificante presente /3/. Portanto, para uma razoável compreensão no que diz respeito à gaseificação, faz-se necessário um apanhado das reações envolvidas no referido processo (TABELA I).

TABELA I: Reações básicas do material carbonoso na gaseificação /3/.

Reações Heterogêneas Gás/Sólido	ΔH_r kJ/kmol
Reação heterogênea do gás d'água $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	+ 119,0
Reação de Boudouard $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$	+ 162,0
Reação heterogênea do gás d'água $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	+ 16,3
Hidrogenação $\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$	- 87,0
Combustão parcial $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}$	- 123,0
Combustão completa $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$	- 406,0

Reações Homogêneas Gás/Gás	ΔH_r kJ/kmol
Reação homogênea do gás d'água $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	- 42,0
Reação de oxidação do monóxido de carbono $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$	- 283,7
Metanação $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	- 208,0
Reações de Pirólise	ΔH_r kJ/kmol
$\text{C}_1\text{H}_x\text{O}_y = (1-y) \text{C} + y \text{CO} + x/2 \text{H}_2$	- 17,4
$\text{C}_1\text{H}_x\text{O}_y = \left(1-y-\frac{x}{8}\right) \text{C} + y \text{CO} + x/4 \text{H}_2 + \frac{x}{8} \text{CH}_4$	- 8,1

Outro aspecto importante está no fato de que, a escolha do produto gasoso desejado, irá depender não só do tipo como também da composição do meio gaseificante a ser utilizado (TABELA II).

TABELA II: Possíveis utilizações para o carvão /14/.

Combustível	Meio Gaseificante	Gas formado e composição	Aplicação
Carvão	Ar	$\text{N}_2, \text{CO}, \text{CO}_2$	Geração de calor
	Ar e vapor	Gás Pobre $\text{N}_2, \text{CO}, \text{H}_2, \text{CO}_2, \text{CH}_4$	Gás combustível para indústrias e centrais elétricas
	Oxigênio e vapor	Gás de Síntese $\text{CO}, \text{H}_2 (\text{N}_2)$	Produção de amoníacos, Metanol, Hidrogênio e CO Síntese Fischer-Tropsch e Oxo. Redução de minério de ferro
	CO_2	CO	Gás combustível para indústrias e centrais elétricas e redução de minério de ferro

ete

2.2 Reatividade

A capacidade com que um combustível sólido tem de reagir na presença de um gás é caracterizada através do conceito de reatividade.

Como uma das medidas possíveis para a reatividade, utiliza-se a taxa de reação (r), que corresponde à velocidade com que se dá a conversão da matéria carbonosa, tendo como referência a massa inicial de carbono (m_0) ou ainda a massa de carbono (m) existente em um determinado instante de tempo t /8, 22, 36/.

$$r' = - \left(\frac{1}{m_0} \right) \left(\frac{dm}{dt} \right) \quad (2.2.1)$$

$$r'' = - \left(\frac{1}{m} \right) \left(\frac{dm}{dt} \right) \quad (2.2.2)$$

✕ A reatividade do carvão é determinada em função das propriedades intrínsecas, i.e., estrutura química, caracterização das cinzas e estrutura dos poros. A estrutura dos poros tem uma considerável influência na reatividade durante a gaseificação com CO_2 , logo determinará a taxa de acesso do agente gaseificante aos microporos do carvão, onde a maioria das reações toma lugar.

A influência de parâmetros como estrutura dos poros, porosidade, atividade catalítica, composição do meio gaseificante e temperatura de reação serão avaliados e discutidos no prosseguimento deste trabalho.

2.3 Reação Gás-Carbono

Para que se possa ter uma boa compreensão de todo o processo que envolve a reação heterogênea gás-carbono, é preciso acoplar conhecimentos de fenômenos de transporte e cinética química. Assim sendo, pode-se dividir tal processo em 7 etapas: /6,16,17,33/

- 1) Transporte convectivo do meio gaseificante da região gasosa externa para a camada limite, camada esta que envolve a partícula carbonosa;
- 2) Difusão dos gases através da fronteira limite hidrodinâmica: difusão na camada limite;
- 3) Difusão do meio gaseificante situado na região fronteira da partícula através do interior dos poros;
- 4) Adsorção do meio gaseificante nos centros ativos localizados no interior da partícula;
- 5) Reação química entre as espécies adsorvidas e o carbono: reação química;
- 6) Dessorção dos produtos gasosos através do interior das partículas até a região da fronteira;
- 7) Transporte convectivo dos produtos gasosos.

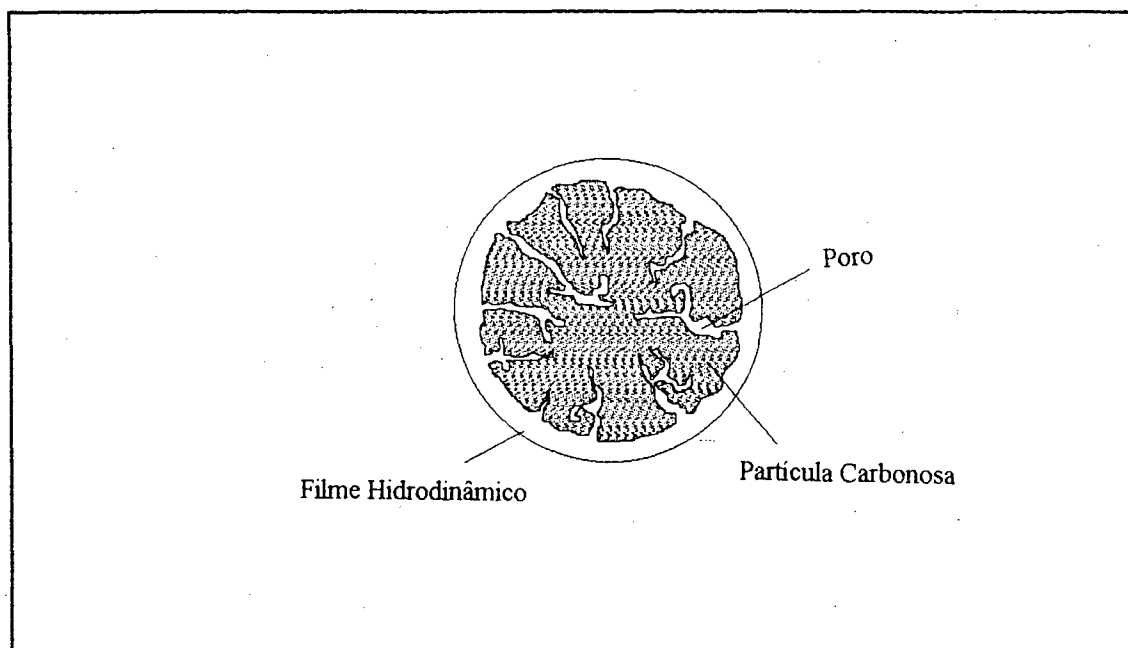


FIGURA I: Visualização da partícula carbonosa e filme hidrodinâmico.

Outro aspecto importante está na caracterização das possíveis etapas controladoras da reação de gaseificação. Pode-se dividir como possíveis etapas controladoras /22/:

- Controle através da reação química (até 1100 °C): com moderadas temperaturas, a reação química que se processa na superfície será lenta. Como a velocidade de conversão dos reagentes na superfície é muito lenta quando comparada à velocidade de difusão dos reagentes e produtos, podemos considerar como constante a concentração do material sólido carbonoso;

- Controle através da difusão nos poros (1100 °C até 1300 °C): com o aumento da temperatura, a difusão dos gases através das partículas carbonosas se tornará difícil

devido a uma transição entre a difusão molecular e difusão de Knudsen, onde os choques e a movimentação desordenada das moléculas de gás são suas características predominantes. Como agora o acesso do gás reagente ao interior da superfície não se faz de maneira suficiente, em termos estequiométricos, pode-se concluir que o grau de utilização dos poros (fator de efetividade) é menor que 1 neste caso;

- Controle através da camada hidrodinâmica (acima de 1300 °C): aumentando ainda mais a temperatura, a concentração do meio gaseificante através do interior da partícula será tão pequena que o grau de utilização dos poros será muito menor que 1 e consequentemente o acesso dos reagentes à superfície externa controlará todo o processo de conversão dos mesmos.

2.4 Fundamentos de Cinética de Reação

Na avaliação da equação governante para a taxa de reação, não só a dependência da temperatura deve ser levada em consideração como também a concentração momentânea de carbono, a pressão total e as pressões parciais dos constituintes do meio gaseificante. Com as pressões parciais dos produtos gasosos e as pressões parciais do meio gaseificante consideravelmente baixas, pode-se escrever a equação da taxa de reação para a gaseificação como sendo:

$$r_m = -\left(\frac{dm}{dt}\right) = k \cdot m^n \quad (2.4.1)$$

onde k = Velocidade específica da reação ($\text{g}^{1-n} \text{min}^{-1}$);

m = Quantidade de carbono presente;

n = Ordem de reação referente ao carbono;

r_m = Velocidade de reação em g min^{-1} .

A conversão de carbono pode ser definida como:

$$X = 1 - \left(\frac{m}{m_o} \right) \quad (2.4.2)$$

com m_o = Massa inicial de carbono (g);

m = Massa de carbono no tempo t (g).

Portanto,

$$k = \left(1 / (1 - X)^n \right) \left(\frac{dX}{dt} \right) = - \left(1 / (m^n \cdot m_o^{1-n}) \right) \left(\frac{dm}{dt} \right) \quad (2.4.3)$$

Para a avaliação da influência da temperatura na determinação da taxa de reação, utilizou-se a equação de Arrhenius:

$$k = k_o \cdot \exp(-E_a / RT) \quad (2.4.4)$$

k = velocidade específica da reação

onde,

k_o = Fator de frequência (min^{-1});

E_a = Energia de ativação (kJ mol^{-1});

R = Constante universal dos gases ($8,3143 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T = Temperatura (K).

Em geral a reação de gaseificação ocorre segundo uma reação de 1ª ordem ($n=1$) relativa à massa de carbono não convertida, como proposto por Jüntgen. Posteriormente tal hipótese será avaliada e confirmada. Como a reatividade tem como parâmetro para a sua avaliação a velocidade específica k , renomearemos esta velocidade agora por r para título de padronização com as demais literaturas existentes sobre este assunto.

Assim sendo a relação (2.4.3) ficará:

$$r'' = (1/(1 - X)) \cdot \left(\frac{dX}{dt}\right) = -(1/m) \cdot \left(\frac{dm}{dt}\right) \quad (2.4.5)$$

Para a relação anteriormente apresentada parte-se do pressuposto que os centros ativos do carbono são homoganeamente acessíveis. Isto vale principalmente para carvões altamente porosos /31,48/.

Adschiri et al. /1/ encontram que a área superficial de semi-coques (porosidade > 0,6), produzidos em leito fluidizado, decresce linearmente com o aumento da conversão na gaseificação em dióxido de carbono à pressão normal. Estes resultados explicam aqueles achados por Jüntgen /16/.

Mühlen /37,38/ examinou a importância da cinética de reação na gaseificação de Schwelkoks e recorreu aos estudos de Johnson /20, 21/, onde através de uma série de investigações experimentais observou que, com o decorrer do processo de gaseificação notara-se a modificação do interior dos poros e consequentemente da superfície interna. A partir de tais conclusões o mesmo chegou à seguinte relação para a taxa de reação:

$$r_s = (1/(1 - X)^{2/3}) \cdot \left(\frac{dX}{dt}\right) = -(1/m^{2/3} \cdot m_0^{1/3}) \cdot \left(\frac{dm}{dt}\right) \quad (2.4.6)$$

Fisicamente $n=2/3$ corresponde ao modelo de Johnson /19/, onde assume-se que a reação ocorre somente na superfície interna do sólido e esta varia com o volume (baseado no modelo da partícula esférica com diminuição de tamanho). Esta ordem é aceita para algumas reações não catalisadas, tal afirmação foi comprovada em estudo recente por José /24/.

Outra ordem comumente observada é de $n=0$, o que significa a não dependência da taxa com a concentração do reagente /19/. Dentro deste caso podemos enquadrar algumas reações catalisadas, e para tais casos a taxa de reação será definida como:

$$r' = \left(\frac{dX}{dt}\right) = -(1/m) \cdot \left(\frac{dm}{dt}\right) \quad (2.4.7)$$

Juntgen e Van Heek /26/ comprovaram esta equação com a empregação de catalisador, pois notaram que a taxa de reação não dependia da concentração dos reagentes e sim exclusivamente da cobertura da superfície carbonosa com catalisador.

“ De uma maneira geral, pode-se afirmar com base na literatura, que a ordem da reação relacionada à massa de carbono existente depende das condições da reação e, principalmente, das propriedades dos coques estudados. ”

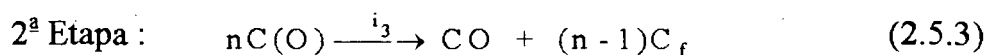
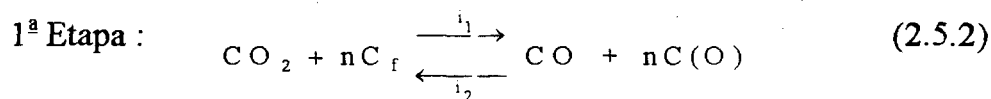
Embora já exista na literatura algumas investigações cinéticas sobre a gaseificação do carvão, precisa-se sempre avaliar separadamente cada caso e verificar se a equação cinética proposta descreve suficientemente a reatividade do coque em questão. ”

2.5 Mecanismo da reação C-CO₂

Através da reação de Boudouard,



diversos estudos foram realizados por Gadsby et al /12/, Walker /47/, Strange et al. /46/, e Ergun /5/, os quais propuseram o mecanismo de troca de oxigênio:



Na primeira etapa tem-se uma reação reversível onde há uma reação de transferência de oxigênio na superfície carbonosa e, em consequência disto, o CO₂ dissocia-

se com formação de um complexo carbono-oxigênio $C(O)$ e de uma molécula de CO dissociada. C_f refere-se ao centro ativo livre e $C(O)$ para a forma carbonosa parcialmente oxidada, em outras palavras, região carbonosa onde o oxigênio foi quimissorvido, e i_1 , i_2 , i_3 as constantes de velocidade para as etapas intermediárias. A gaseificação propriamente dita, será definida como sendo a etapa de dessorção do complexo $C(O)$ (2ª Etapa). Esta etapa é conhecida como sendo lenta e irreversível. Com a dessorção do complexo $C(O)$, teremos o transporte de parte da superfície carbonosa e conseqüentemente a formação de um novo centro ativo.

Uma das hipóteses preestabelecidas para este mecanismo é a de que o número de centros ativos livres, C_f , permanecerá constante com a conversão do carbono.

Realizadas diversas averiguações para o mecanismo anteriormente citado, deduziu-se que para um sistema de reação Carbono- CO_2 à pressão atmosférica, a melhor equação para descrever a taxa de reação seria dada pela forma proposta por Langmuir-Hinshelwood :

$$r'' = \frac{k_1 \cdot p_{CO_2}}{1 + k_2 \cdot p_{CO_2} + k_3 \cdot p_{CO}} \quad (2.5.6.)$$

onde p_{CO_2} e p_{CO} são respectivamente as pressões parciais de CO_2 e CO , e $k_1 = i_1$, $k_2 = i_2/i_3$ e $k_3 = i_1/i_3$, representam as constantes da Langmuir-Hinshelwood, as quais são caracterizadas através das reações elementares [18,45,49]. Esta relação descreve a dependência da pressão parcial de dióxido de carbono e também da influência do produto CO como inibidor da reação. A ordem de reação relativa ao CO_2 pode, dependendo do material carbonoso, pressão, composição do gás e temperatura, variar entre 0 e 1.

2.6 Parâmetros de Influência para a Reatividade

A reatividade e deste modo a reação de gaseificação, será dependente em grande parte do grau de carbonificação ("rank"), da quantidade de matéria inorgânica na composição do coque e também das condições de coqueificação.

2.6.1 Micro Estrutura das Amostras

A influência da estrutura do carvão ou coque na reatividade é importante do ponto de vista da gaseificação. Parâmetros de estrutura como área superficial específica e diâmetro dos poros, estão extremamente relacionados às condições de pirólise e desmineralização. Em função disto, foram avaliadas as estruturas antes e depois destes tratamentos.

Como a reatividade é função do número de centros ativos e da acessibilidade do reagente ao interior da partícula carbonosa, pode-se concluir que há a influência da estrutura na avaliação da reatividade /15/. A avaliação da influência destes parâmetros sobre a reatividade será discutida no capítulo 4.

2.6.2 Grau de Carbonificação

Na literatura existe um número bastante limitado de estudos relacionados à influência do grau de carbonificação sobre a reatividade. Parte-se então do pressuposto que a reatividade irá aumentar com o grau de carbonificação. Investigações realizadas por Müller /39/ e Esser /6/ afirmam porém que a reatividade diminui com o aumento do grau de carbonificação.

A acessibilidade do meio gaseificante ao interior da partícula de carvão ou coque, terá grande importância na quantificação da taxa de reação de gaseificação. Como referência para tal acessibilidade deve-se investigar a estrutura dos coques. A partir desta, através dos

Macroporos ($d > 500 \text{ \AA}$), Mesoporos ($20 < d < 500 \text{ \AA}$) e Microporos ($d < 20 \text{ \AA}$) os produtos gasosos serão transportados.

Com o aumento do grau de carbonificação, diminuirá a porção de Macroporos seguido de um acréscimo de micro e meso poros, isto é, para baixo “rank” de carvão dominam os macroporos, com médio “rank” os mesoporos e finalmente para alto “rank” os microporos /31/.

Uma mudança clara na reatividade com o grau de carbonificação foi presenciada por Hashimoto entre amostras pirolisadas e não pirolisadas /16/.

Além disto, faz-se necessário avaliar a reatividade pela taxa de reação inicial, a influência da superfície dos poros, análise imediata e elementar, e a quantidade de matéria mineral nos coques estudados.

Para carvões de alto “rank” com teor de carbono maior que 75 a 80%, tem-se uma taxa de reação inicial para o dióxido de carbono proporcional à matéria carbonosa. Com carvões de menores graus de carbonificação, matéria carbonosa menor que 75-80%, a taxa de reação para a gaseificação é proporcional à taxa inicial de formação de dióxido de carbono durante a pirólise /16/.

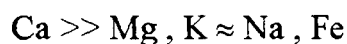
Correlações entre a taxa inicial e outras propriedades não foram possíveis. Como exemplo, a relação direta para a reatividade e a estrutura dos coques, já que há um processo dinâmico de transformação da mesma com o decorrer da gaseificação. Como consequência disto, os centros ativos poderão ser formados pelo alargamento do poros já existentes como também da abertura de outros poros anteriormente bloqueados / 18 /.

2.6.3 Constituintes Inorgânicos

A quantidade de matéria inorgânica presente no carvão não só dependerá do grau de carbonificação, mas como também da origem do mesmo. Alguns carvões possuem na sua

constituição, uma concentração de até 40% de matéria inorgânica, matéria esta na sua maioria formada por silicatos.

Os mais importantes metais encontrados no carvão são Si, Al, Ca, Mg, Fe, e algumas quantidades de K e Na. Os metais constituintes do carvão, em relação a atividade catalítica, podem ser ordenados em:



A atividade catalítica desses metais pode ser descrita por um mecanismo de transferência de oxigênio /17/. Isto significa que os centros ativos corresponderão ao centros dissociados onde o meio gaseificante irá atuar.

Há na literatura, a avaliação freqüente da influência das cinzas, através da desmineralização do carvão com HCl e HF /4,13,23,35,48/. A comparação entre o carvão tratado e o não tratado, mostra na maioria das vezes uma redução na atividade catalítica como função da ausência da matéria mineral /4,7,11/.

Entretanto, estudos realizados por Ehrburger et al. /4/ mostraram que provavelmente as mudanças estruturais são decorrentes da desmineralização do coque com HCl e HF. Ele observou um aumento do volume dos microporos conseqüente da abertura dos poros, que anteriormente estariam obstruídos por contaminantes inorgânicos.

Outro estudo mostra, que a desmineralização é acompanhada pelo aumento da reatividade, pois o número de centros ativos aumentara com o tratamento para carvões de baixo grau de carbonificação /24/.

Walker et. al. /47/, porém comprovaram que o processo de desmineralização não exerce influência alguma sobre a reatividade dos carvões por ele investigados.

MATERIAIS E MÉTODOS

3. MATERIAIS E MÉTODOS:

3.1 Análise dos Carvões e Coques Utilizados

Neste trabalho foi utilizado inicialmente carvão catarinense 4500 obtido da camada geológica Bonito. Este carvão foi submetido a tratamentos ácidos e ao processo de pirólise.

3.1.1 Tratamento Ácido:

A remoção da matéria inorgânica do carvão foi realizada em um recipiente de polietileno a 333K em duas etapas: tratamento com HCl, seguido da extração com HF /24/. Este carvão agora tratado é designado como DEMI.

3.1.2 Pirólise:

As amostras de carvão 4500 não tratadas e desmineralizadas foram submetidas a pirólise em atmosfera inerte. Toda a metodologia e equipamento utilizados neste processo, serão apresentados posteriormente.

3.1.3 Caracterização das Amostras:

Para que se pudesse ter uma boa caracterização das amostras, foram efetuadas medidas de Área Superficial Específica, Porosimetria por Mercúrio, Microscopia Eletrônica, Análise Elementar, Análise Imediata, Fluorescência Raio-X Adsorção por CO₂ e N₂.

Para a realização da microscopia eletrônica foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (marca Phillips-G9), onde foram obtidas as concentrações relativas dos elementos que constituem os minerais mais comuns existentes nas amostras de coque. Embora esta análise não seja representativa para toda a amostra, pois foi realizada apenas em um ponto da mesma, e o coque apresenta uma composição bastante heterogênea, torna-se válido

somente para título de visualização da microestrutura das amostras e comparação dos valores aproximados dos constituintes da amostra.

Todos os resultados das análises serão apresentados no capítulo 4, e discutidos juntamente com os resultados dos processos de desmineralização e pirólise.

3.2 Programa de Medida

Para a realização das medidas de reatividade foram pirolisadas as amostras de carvão 4500 e DEMI a 1100 °C. A temperatura final da pirólise foi sempre superior as temperaturas das medidas da reatividade, pois o processo de pós-devolatilização pode conduzir a modificações estruturais.

Como meio gaseificante foi utilizado CO_2 e misturas de CO_2/N_2 e $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{N}_2$. Todas as medidas foram realizadas isotermicamente e à pressão total de 1 atmosfera.

Para a avaliação da influência da temperatura com grau de conversão foram fixadas as concentrações das misturas $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{N}_2$ e CO_2/N_2 , variando-se as temperaturas entre 900 e 975 °C.

No estudo da influência das concentrações do meio gaseificante sobre a velocidade de reação, foram realizados experimentos com o coque 4500, variando-se a pressão do CO_2 através da adição de N_2 . Para verificar-se a influência do impedimento do CO sobre a velocidade de reação, foi adicionado monóxido de carbono na mistura CO_2/N_2 (mantendo-se fixa a pressão parcial de CO_2 em 0,8 atmosfera). Estes experimentos foram realizados a diferentes temperaturas.

A variação da superfície interna com o grau de conversão foi observada para os coques com CO_2 a 925 °C.

3.3 Estrutura Experimental

No estudo da reatividade de coques catarinenses através da gaseificação com CO_2 , foi utilizado o aparato experimental (FIGURA II) localizado no Laboratório de Cinética, Catálise e Reatores Químicos, do Departamento de Engenharia Química da UFSC.

3.3.1 Pirólise

3.3.1.1 Descrição do Aparato

Para a realização da pirólise, empregou-se um reator igual aquele utilizado para as gaseificações, tomando-se o cuidado de se alojar toda a amostra em um tubo concêntrico inserido no reator, para que as paredes deste ficassem livres de quaisquer incrustações. Esta tubulação interna é do mesmo material do reator (Aço 316 L). Em função da pequena distância entre as paredes deste tubo e o reator e do pequeno diâmetro do mesmo (150 mm), podemos assegurar um pequeno gradiente de temperatura nestas regiões. O controle da temperatura também foi realizado pelo mesmo controlador de temperatura usado nas gaseificações (Eurotherm-6250), sendo que todos os gases e o alcatrão resultantes da pirólise foram conduzidos diretamente à exaustão.

3.3.1.2 Procedimento da Pirólise

Em cada pirólise realizada foram empregadas aproximadamente 70 gramas de carvão (4500 ou DEMI). Antes de iniciar o aquecimento, as amostras foram mantidas por 15 minutos sob um fluxo constante de Nitrogênio (15 Nml/s) para que todo o ar contido no interior do reator fosse retirado, evitando assim a oxidação da amostra.

Feito isto, procede-se o aquecimento controlado do reator a $9\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mantendo agora um fluxo de Nitrogênio em 6 Nml/s . Após atingida a temperatura de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, mantém-se esta temperatura por 30 minutos para que o restante da matéria volátil seja então retirada e todas as modificações estruturais concluídas..

Posteriormente retira-se o reator do forno, resfriando-o sob um fluxo constante de Nitrogênio (15 Nml/s) até a temperatura ambiente. Todo o coque obtido será classificado em diversas granulometrias, sendo que para o nosso trabalho foram utilizadas as amostras com diâmetro médio entre $0,4$ e $0,6\text{ mm}$.

O rendimento da pirólise foi de 64% em coque obtido foram suficientes 5 pirólises para obtenção de material carbonoso.

Foi realizado o acompanhamento da temperatura com o decorrer do tempo, pois sabe-se que a estrutura carbonosa sofre um processo de transformação com o acréscimo da temperatura e, portanto se faz necessário tal acompanhamento como base para a caracterização da amostra (FIGURA II).

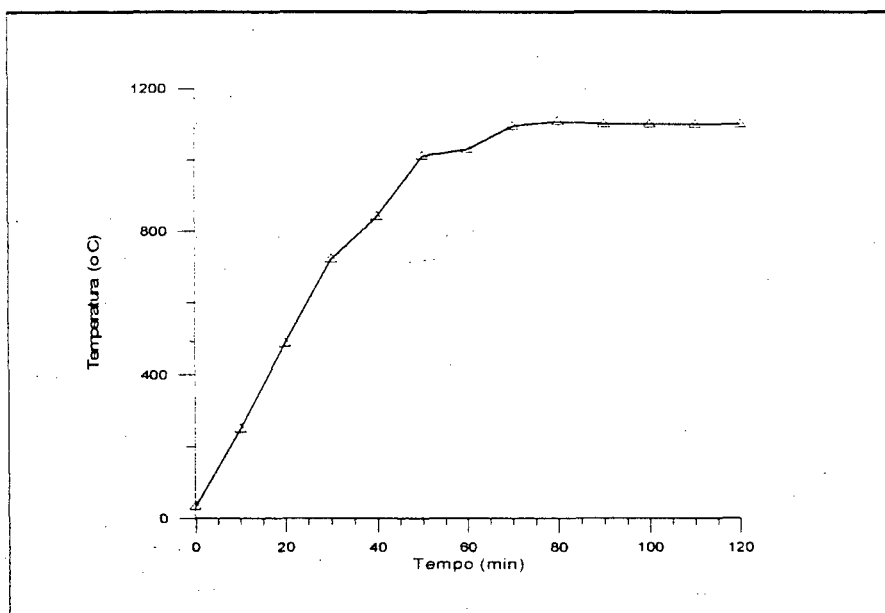


FIGURA II: Temperatura de pirólise com o tempo

A temperatura final de pirólise foi superior às temperaturas de gaseificação, para evitar-se durante a reação uma pós-devolatilização que conduziria a uma alteração estrutural dos coques.

3.3.2 Gaseificação

3.3.2.1 Descrição do Aparato

Para o estudo da cinética de coques catarinenses, na faixa de temperatura de 900 °C a 975 °C e pressão atmosférica, construiu-se um sistema de reação que é mostrado na FIGURA III. Este sistema consiste basicamente, de um reator de aço 316 L (3) aquecido por um forno elétrico (4), de quatro cilindros de gases (N_2 , CO, CO_2 e Ar) e três rotâmetros (1) para a medida dos respectivos fluxos. Para o controle de temperatura e análise dos gases foram utilizados respectivamente um controlador e registrador de temperatura (TRC) e um cromatógrafo de condutividade térmica (6) on-line provido de um software integrador (7) (FIGURA III).

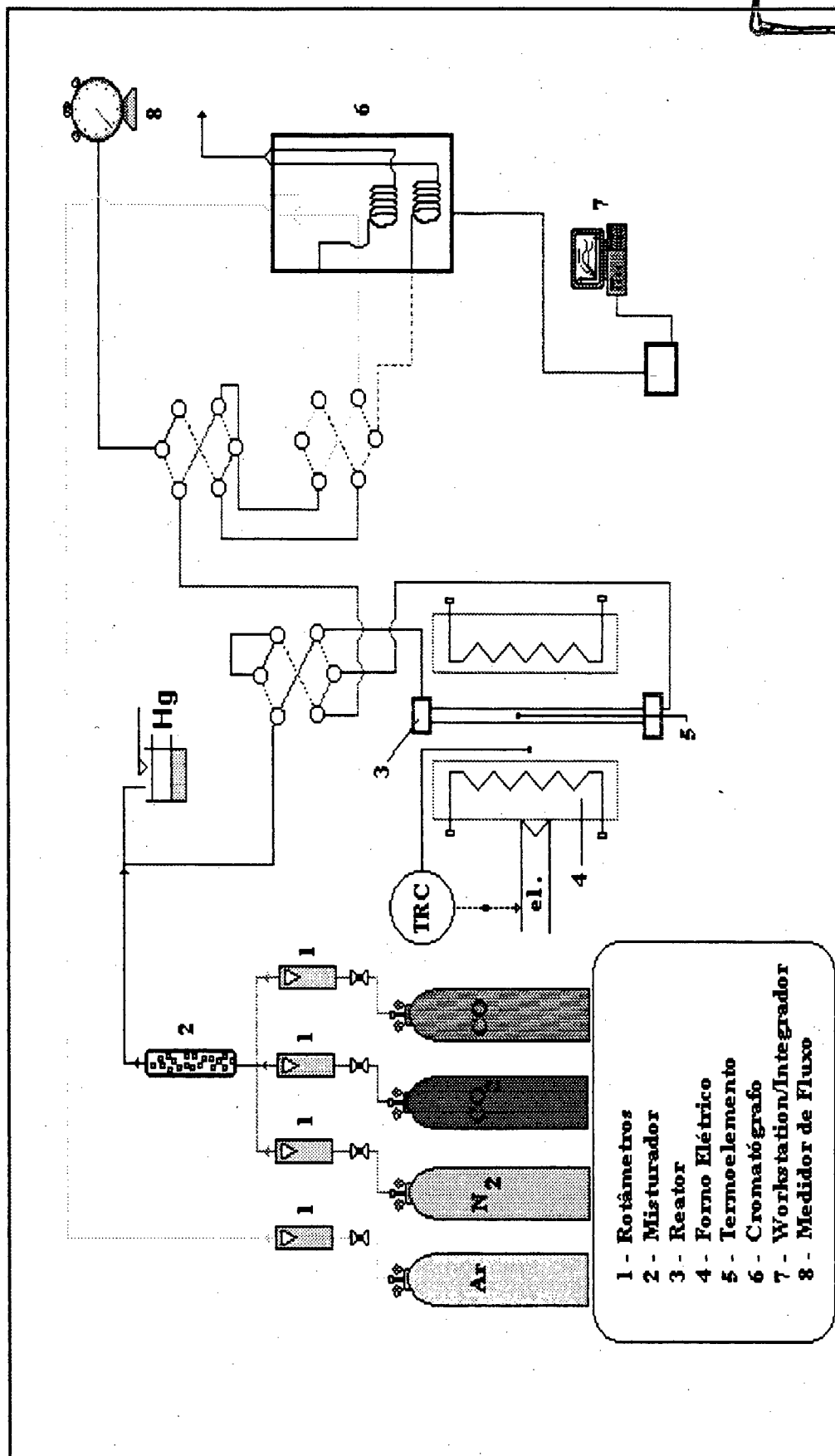


FIGURA III : Sistema de Reação

3.3.2.1.1 O Reator

Um reator tubular do tipo 316 L (comprimento: 700 mm, diâmetro interno: 20 mm) foi utilizado para estudar a reação de gaseificação (FIGURA IV). O reator possui uma haste de material cerâmico, cujo objetivo além de sustentar a cesta porosa de cerâmica com a amostra é permitir o acesso do termoelemento à zona de aquecimento central.

3.3.2.1.2 O Forno

O forno do reator (FIGURA V) consistia em um tubo de cerâmica refratária (comprimento: 400 mm, diâmetro interno: 50 mm), na qual foi enrolada uma resistência elétrica na forma de espiral. Para a proteção desta resistência foi utilizado um revestimento de cimento cerâmico. O isolamento térmico do forno foi feito com manta KAOWOL 1400, constituída de fibras cerâmicas, produzida pela BABCOCK & WILCOX Fibras Cerâmicas Ltda., a partir de alumina e sílica. O isolamento térmico foi protegido por um cilindro de aço inox que também suportava o material refratário.

As potências elétricas necessária para o cálculo das resistências elétricas dos fornos, em função das temperaturas desejadas são mostradas na TABELA III. Estes valores são empíricos e dependem do isolamento térmico /29/.

TABELA III: Potência elétrica do forno em função da temperatura desejada para o forno .

TEMPERATURA (°C)	POTÊNCIA (Watts)
300	150 - 200
500	150 - 400
750	500 - 600
1000	800 - 1000
1250	100 - 1500

A TABELA IV mostra as características do fio Alcrofer-I utilizado para a confecção do elemento de resistência (fabricado pela AÇOS CITRAL Ltda.) do forno /2/.

TABELA IV: Características do fio elétrico Alcrofer-I.

FIO ALCROFER-I (AÇOS CITRAL)	
Composição Química: %	Cr-22,0; Fe-71,9; Al-5,5
ϕ , Diâmetro: mm	1,024
Resistência Métrica: Ohm/m	1,794
Resistividade Específica (20°C): Ohm.mm ² / m	1,45
Condutividade Térmica (20°C): cal/cm/s/°C	0,045
Calor Específico: g.Cal/°C	0,11
Limite de Alongamento: Fio (0,81 mm) Kg/mm ²	84
Ponto de Fusão Aproximado: °C	1520
Serviço Máximo Contínuo	
Temperatura de Elemento: °C	1350
Temperatura de Operação: °C	1290

O comprimento do fio (L) do elemento de resistência do forno foi calculado /31/ considerando-se que a temperatura do forno desejada seria de 1200 °C. Assumindo-se uma potência elétrica (P) de 1200 watts para uma tensão (V) máxima de 110 Volts, tem-se para a intensidade da corrente (i), em Ampères:

$$i = \frac{P}{V} = \frac{1200}{110} = 10,91 \text{ Ampères} \quad (3.3.1)$$

Calcula-se então a resistência ôhmica do elemento quando este tem a temperatura de serviço, a qual é sempre mais elevada que a temperatura do forno ou na superfície do aparelho (Lei de Ohm).

$$R = \frac{V}{i} = \frac{220}{10,91} = 10,08 \text{ Ohms} \quad (3.3.2)$$

Considerando-se os valores tabelados /30/ do fator de temperatura (°C) e da resistência métrica ($R_{20^\circ\text{C}}$) para o fio Alcrofer-I, tem-se como comprimento (L) do elemento de resistência elétrica do forno:

$$L = \frac{R}{R_{20^\circ\text{C}} \times C} = \frac{10,08}{1,794 \times 1,04} = 5,40 \text{ metros} \quad (3.3.3)$$

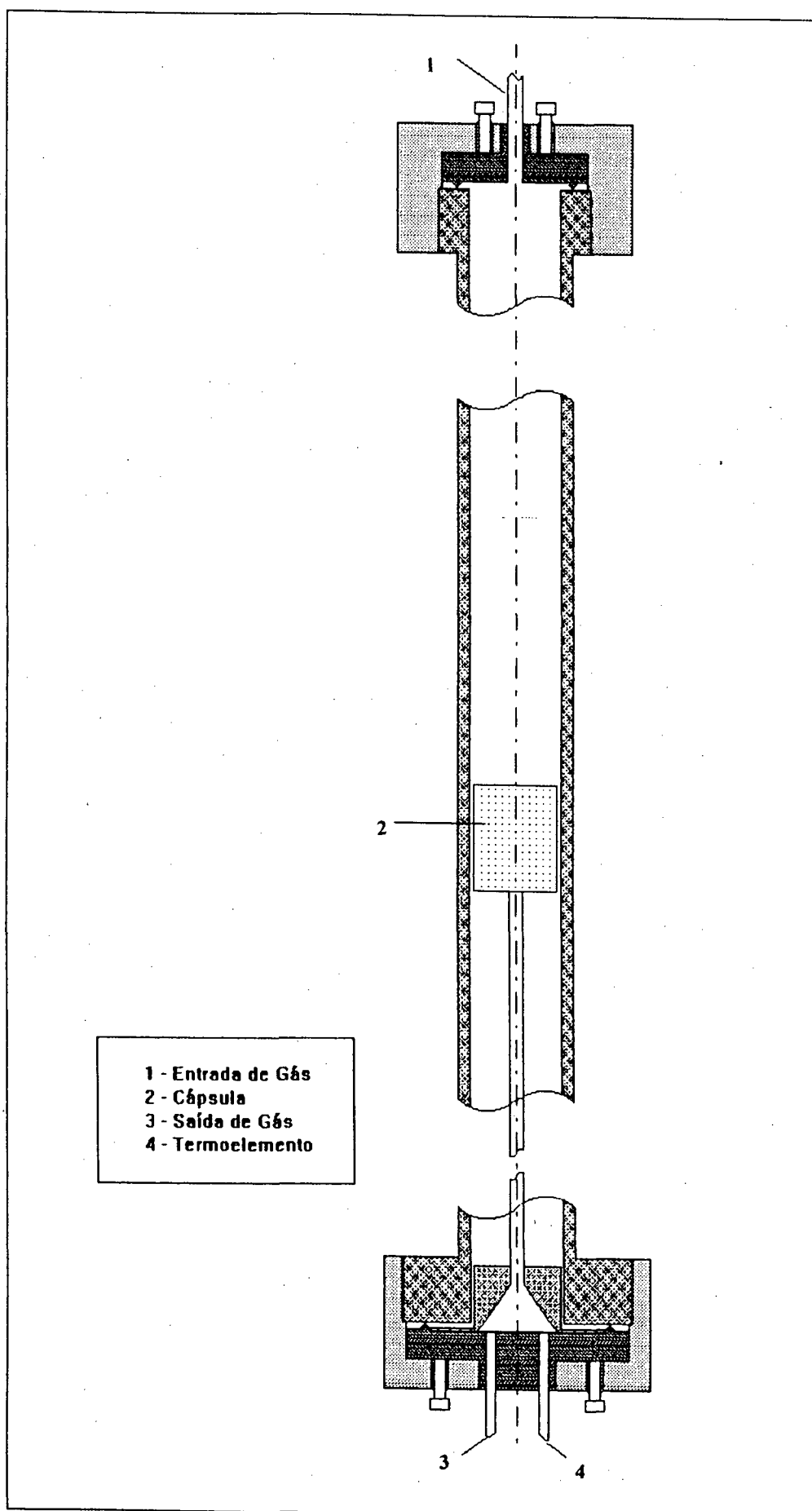


FIGURA IV : Reator

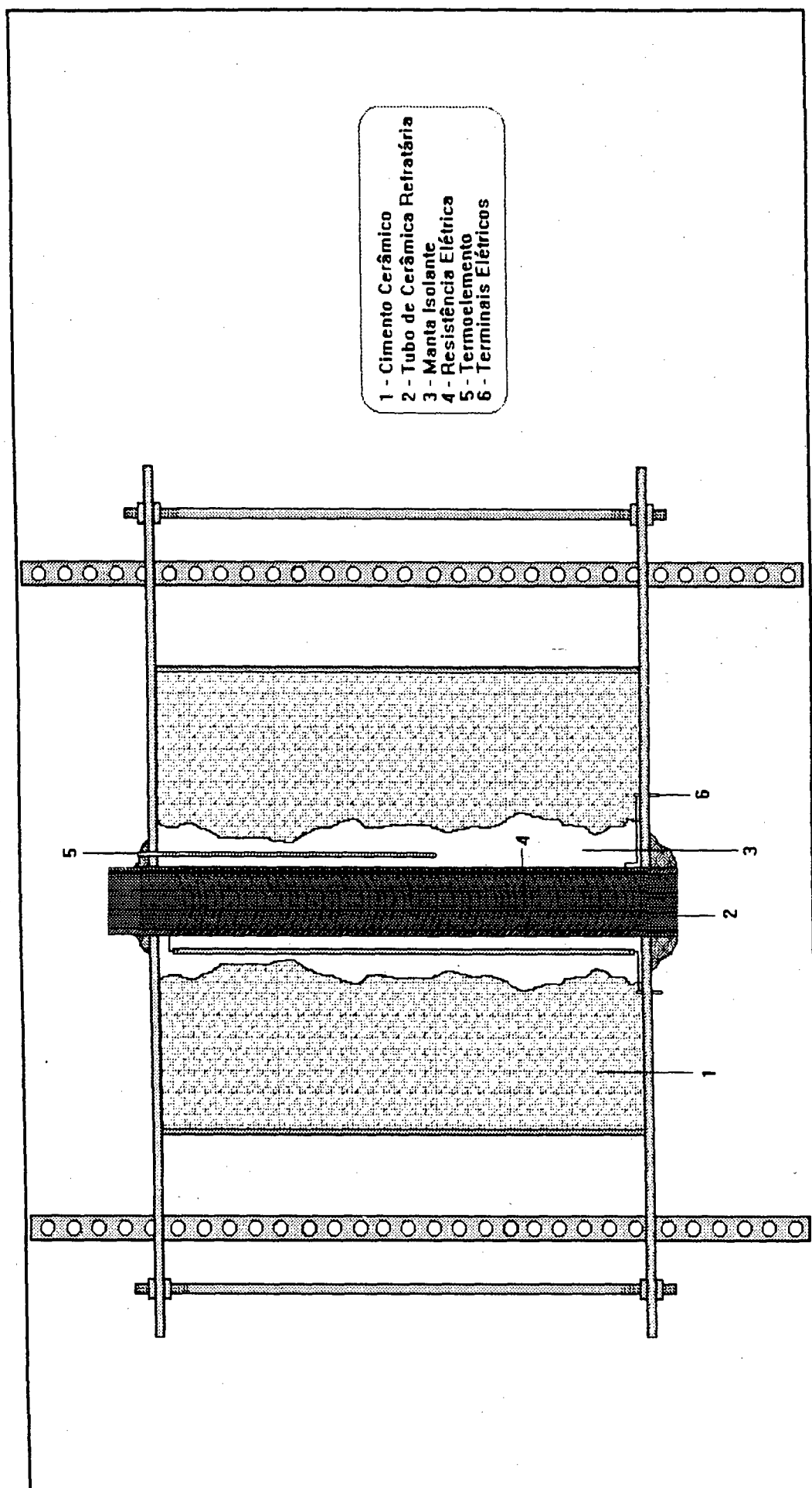


FIGURA V : Corte esquemático do forno

3.3.2.2 Procedimento da Gaseificação

O processo de gaseificação pode ser dividido nas seguintes etapas:

- Pesagem da amostra (0,5 gramas para o coque DEMI e 1,0 gramas para o coque 4500, mantendo-se desta forma o mesmo volume da amostra) e inserção desta na cápsula de cerâmica;
- Acionamento do forno elétrico para que o mesmo atinja a temperatura estipulada (“set-point”);
- Inserção da cápsula no reator e condicionamento desta a um fluxo de Nitrogênio (15 Nml/s) para que se possa assim evitar futura oxidação da amostra;
- Após alcançada a temperatura setada, introduz-se o reator no forno e mantém-se este por 5 minutos sob fluxo de nitrogênio até que a temperatura do reator se iguale à do forno;
- Estabilizada a temperatura do reator, liberam-se os gases que fazem parte da constituição da mistura gaseificante e o controle da relação desta é efetuada pelos rotâmetros correspondentes;
- O produto gasoso formado durante o processo de gaseificação é transportado para as colunas cromatográficas em intervalos equivalentes de tempo. Quando tais produtos não estão submetidos à análise, estes são transportados diretamente para a exaustão. Esta etapa é repetida até que se atinja aproximadamente 90 minutos de gaseificação;
- Concluídos os 90 minutos, impede-se o acesso do meio gaseificante à amostra, desliga-se o forno e resfria-se o reator por duas horas sob um fluxo constante de nitrogênio (15 Nml/s);
- Por último, é retirada e pesada a cápsula, para que se possa comparar a conversão em carbono medida pela diferença entre as pesagens inicial e final, e a conversão em carbono obtida pelo balanço de massa.

3.4 Controle da Temperatura

Para as medidas das temperaturas do sistema, utilizaram-se termopares tipo N (Nicrosil/Nisil), fabricados pela Thermocoax S.N.Q. O controle da temperatura é feito por um sistema TRIAC/controlador, fabricado pela firma Eurotherm.

Para medida da temperatura do reator, o termoelemento é colocado na parede externa do mesmo (dentro do forno) por aproximadamente 15 minutos. Assim assegura-se que a temperatura do reator corresponde à mesma temperatura indicada inicialmente pelo termoelemento. Posteriormente é introduzido o termoelemento no reator e observado que a temperatura esperada correspondia à lida pelo instrumento. Paralelo a este procedimento, a amostra (0,5 ou 1 grama) era submetida à um fluxo de Nitrogênio (3,2 Nml/s), para que assim, fosse evitada a oxidação da mesma.

3.5 O Coque

Para a obtenção dos coques, foi tomado como material precursor o carvão catarinense 4500, retirado da camada geológica Bonito. Todos os experimentos foram realizados com amostras dentro de uma mesma faixa granulométrica (0,4 a 0,6 mm).

O procedimento de pirólise e tratamento ácido são citados nos itens (3.3.1.2) e (3.1.1).

Os valores obtidos na caracterização são apresentados na seção 4, pois a localização destes naquela seção facilitará a discussão dos resultados obtidos neste trabalho.

Foi avaliada também a influência da quantidade de amostra utilizada para cada gaseificação, chegando-se à conclusão, que independente da massa utilizada (0,5 ou 1 grama), não havendo qualquer tipo de alteração nos valores das reatividades. A escolha da utilização de 0,5 gramas, deve-se simplesmente à pouca quantidade de coque desmineralizado disponível.

3.6 Análise dos Gases

Para a análise dos picos foi utilizado um cromatógrafo de condutividade térmica (CG-35), constituído por duas colunas (Porapaq-Q e Peneira Molecular 5A). A primeira com a função de separar os picos de CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 e C_2H_2 , enquanto a segunda separa os gases CO , N_2 , O_2 e CH_4 .

O cromatógrafo foi operado nas seguintes condições:

Temperatura Ambiente: (20 - 25 °C)

Temperatura Detector: 97 °C

Temperatura Coluna: 68 °C

Temperatura do Vaporizador: 58 °C

Gás de arraste: Argônio, 2 psi (Fluxo= 33 ml/s)

1ª Coluna: Peneira Molecular 5A

(3,17 mm de diâmetro e 1,8 m de comprimento)

2ª Coluna : Porapaq-Q

(3,17 mm de diâmetro e 1,8 m de comprimento)

A integração dos picos foi realizada por um software integrador da Varian-Star, acoplado on-line. Após alguns experimentos foram utilizadas algumas soluções padrões para que se pudesse então verificar a confiabilidade dos valores relatados pelos cromatogramas. Todo o cuidado foi tomado em relação à saturação das colunas, procedendo para isto a limpeza

destas em intervalos iguais de operação. Na FIGURAVI está representado um cromatograma correspondente à análise de CO e CO₂.

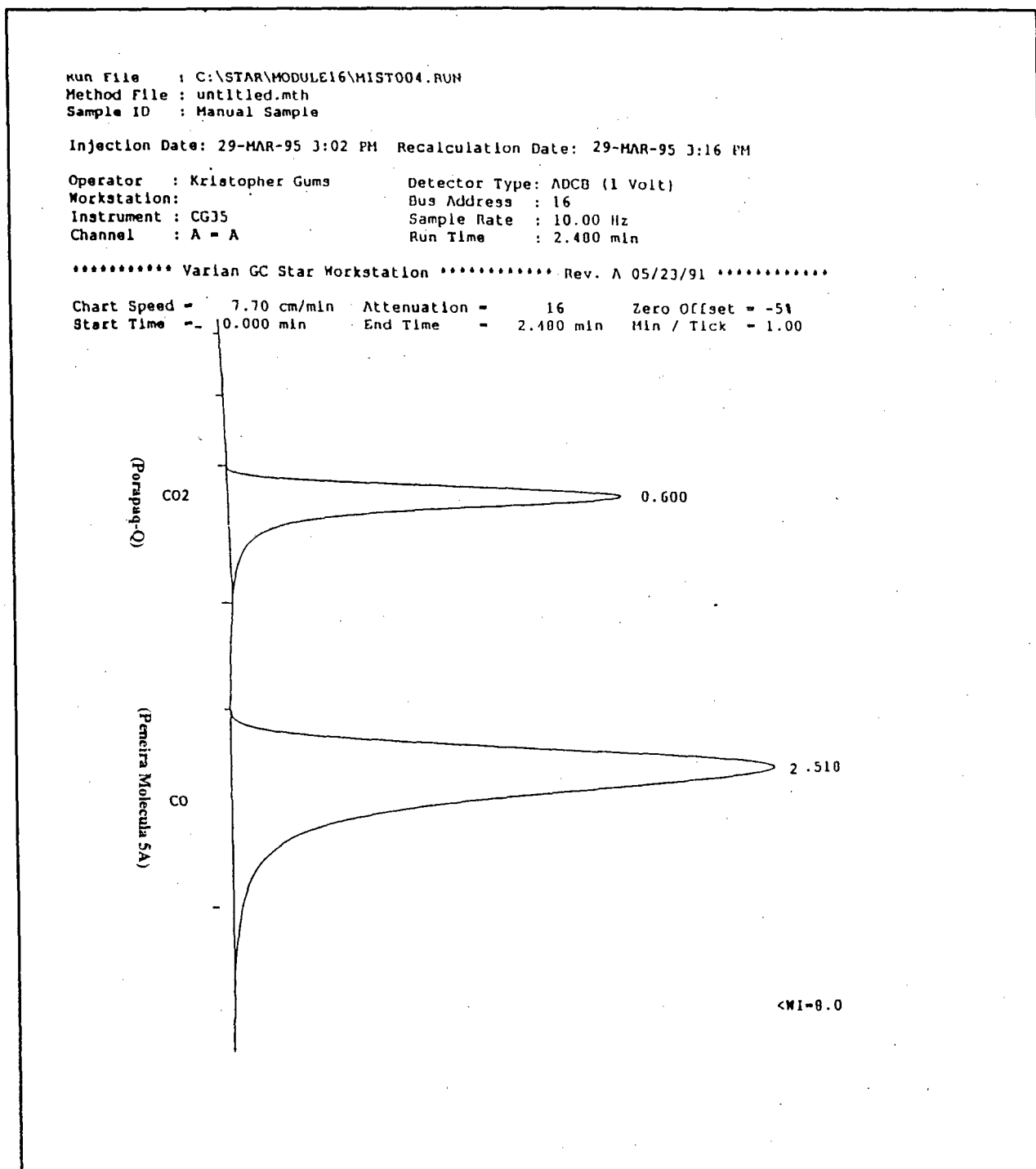


FIGURA VI: Cromatograma dos gases na coluna Porapak-Q e Peneira Molecular. Temperatura das colunas : 68 °C; corrente do detector: 220 mA; gás de arraste: Argônio, 33 ml/min.

3.7 Interpretação do balanço de massa:

A realização completa de todo o balanço de massa só foi possível através da análise dos produtos gasosos da gaseificação e da medida precisa dos fluxos volumétricos correspondentes /22/.

3.7.1 Balanço para o Dióxido de Carbono e mistura Dióxido de Carbono/Monóxido de Carbono:

Para o sistema $\text{CO}_2\text{-CO-C}$ a reação de Boudouard pode ser apresentada na forma geral:



Como CO é o componente principal dentre os produtos gasosos, teremos para o balanço de massa:

$$\Delta n_{\text{C}} = -0,5 \Delta n_{\text{CO}} \quad (3.7.2)$$

$$\Delta n_{\text{CO}_2} = -0,5 \Delta n_{\text{CO}} \quad (3.7.3)$$

Como $\Delta n_i = n_i - n_i^0$, tem-se:

$$(n_{\text{C}}^0 - n_{\text{C}}) = 0,5(n_{\text{CO}} - n_{\text{CO}}^0) \quad (3.7.4)$$

$$(n_{\text{CO}_2}^0 - n_{\text{CO}_2}) = 0,5(n_{\text{CO}} - n_{\text{CO}}^0) \quad (3.7.5)$$

Com os fluxos volumétricos parciais de entrada e o fluxo volumétrico total dos produtos gasosos, e baseado na definição de número de moles, o fluxo molar do componente i na entrada e na saída do reator será definido por:

$$n_i^0 = b_i^0 \cdot \dot{V}_i^0 / V_M = m_i^0 / M_i \quad (3.7.6)$$

$$n_i = b_i \cdot \dot{V} / V_M = m_i / M_i \quad (3.7.7)$$

Com

\dot{V}^o = fluxo volumétrico de entrada no reator (Nml/s)

\dot{V} = fluxo volumétrico dos produtos gasosos (Nml/s)

b_i^o = volume parcial do componente i na entrada do reator

b_i = volume parcial do componente i do produto gasoso

m_i = massa do componente i (g)

V_M = Volume molar nas CNTP = 22414 ml/mol

M_i = Massa molar do componente i

Em termos de número total de moles, na saída do reator teremos:

$$\sum_{j=1}^n n_j = n_{CO} + n_{CO_2} + n_{N_2} \quad (3.7.8)$$

Multiplicando esta somatória dos componentes j pelo volume molar (V_M), teremos o fluxo volumétrico dos produtos gasosos:

$$\dot{V}_f = \dot{n}_j V_M \quad (3.7.9)$$

Agora, com o número parcial de moles do componente i e o número total de moles dos produtos gasosos, obtemos a concentração do componente i:

$$x_i = n_i / \sum_{j=1}^n n_j \quad (3.7.10)$$

Através da inserção da relação (3.7.7) em (3.7.4), tem-se para o fluxo de carbono

$$\left(\frac{\dot{m}}{m} \right):$$

$$\dot{m} = (0.5 M_C (\dot{V} b_{CO} - \dot{V}_i^o b_{CO}^o)) / V_M \quad (3.7.11)$$

Com M_C = massa molar do carbono = 12,01 g/gmol

Tomando como intervalo de tempo para a obtenção da massa de carbono $m_{(I)}$, o proposto por Euler /16/, que utiliza uma aproximação trapezoidal, tem-se:

$$m_{(I)} = \left(\left(\dot{m}_{(I-1)} + \dot{m}_{(I)} \right) / 2 \right) t_{(I)} \quad (3.7.12)$$

onde $t_{(I)}$ = intervalo de tempo (s)

Com a soma de todos os $m_{(I)}$ teremos então a quantidade total de carbono na saída m_C :

$$m_C = \sum_{I=0}^t m_{(I)} = (m_o - m_t) \quad (3.7.13)$$

Então, através da relação (3.7.13), e tendo:

$$X = (m_o - m_t) / m_o \quad (3.7.14)$$

onde m_o = massa inicial de carbono (g)

m_t = massa de carbono num tempo t (g)

X = Conversão de carbono

tem-se como conversão para a massa de carbono inicial:

$$X = m_C / m_o \quad (3.7.15)$$

Sempre quando se refere a conversão, toma-se como referência a massa inicial de carbono.

O balanço de massa foi calculado através de um software desenvolvido em linguagem Turbo Pascal 6.0.

3.8 Determinação das Constantes de Langmuir-Hinshelwood, Energias de Ativação e dos Fatores de Frequência Correspondentes

Inicialmente tais parâmetros foram determinados mediante linearização das funções correspondentes, ou seja, definida uma função foi procedida uma expansão de 2ª ordem em Série de Taylor, e mediante o gráfico desta determinaram-se os valores dos parâmetros em questão. Como uma etapa de refino, utilizou-se um método de estimação paramétrica conhecido por Método da Verossimilhança, que nos fornecerá os valores dos parâmetros levando em consideração os desvios seja nas variáveis independentes do modelo (para o nosso caso as pressões parciais de CO₂ e CO), seja na variável dependente (taxa de reação). Posteriormente serão comparados os valores obtidos pela linearização e pela estimação paramétrica. Os resultados serão discutidos na seção 4.

3.8.1 Aspectos do Método da Verossimilhança

Este método foi utilizado com o objetivo único de estimar e comparar estes parâmetros com os valores obtidos através da linearização do modelo cinético. É importante ressaltar que não se pretendeu com isto, verificar a probabilidade de obtenção dos valores fornecidos pela linearização, já que verossimilhança e probabilidade são conceitos fundamentalmente distintos. A verossimilhança como quantidade de medir a ordem de preferência entre diversas probabilidades de β (parâmetro genérico) nem mesmo satisfaz as leis básicas da probabilidade. Uma probabilidade expressa a crença que se tem em um resultado do experimento que não se sabe qual é. Entretanto, as hipóteses sobre β não podem

ser tratadas como se fossem resultados de experimentos e, portanto, a distinção entre probabilidade e verossimilhança é fundamental. Em termos de probabilidade, os resultados da experimentação são variáveis supondo uma hipótese de β constante, enquanto que para a verossimilhança, os resultados do experimento (os dados) são fixados como constantes e as possibilidades em β são variáveis.

O método da verossimilhança não contradiz os fatos, representados pelos dados, que são realmente observados, objetivando escolher o valor dos parâmetros que forneçam a chance mais provável para que os fatos que ocorreram novamente ocorram. Este método é usado extensivamente na teoria estatística pois tem um forte apelo intuitivo.

3.9 Erros

Os erros podem ter por princípio, duas origens distintas. Assim sendo, podemos classificá-los em:

- aqueles conseqüentes das condições experimentais;
- outros, resultantes da própria análise.

Para a temperatura, durante as análises, foi observada uma oscilação de no máximo $\pm 1^\circ\text{C}$.

Os fluxos volumétricos dos gases de entrada foram sempre aferidos através do relógio medidor, sendo que os valores das composições das misturas alimentadas ao reator apresentaram desvio nas medidas de 0,5%.

As análises dos gases estão sujeitas a um erro, erro este avaliado através da aferição do cromatógrafo mediante utilização de misturas padrões. Para estas análises, foram observados desvios de 1% nos seus valores.

Os erros relativos entre os valores obtidos pelo balanço de massa através da composição e fluxo dos gases e, os valores obtidos pela pesagem do resíduo de carbono presente na capsula foram de no máximo 10%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. Resultados e Discussão

4.1 Influência do Tratamento Ácido e da Pirólise sobre a Estrutura e Composição dos Coques

Uma das principais características do carvão está no seu dinamismo no que diz respeito às suas transformações estruturais tanto no decorrer da pirólise quanto no tratamento ácido. Em função desta peculiaridade e do fato da composição também poder sofrer alteração com a pirólise e o tratamento ácido, se faz necessária uma caracterização detalhada das amostras para que se possa recorrer a tais valores para o estudo da reatividade dos coques presentes.

4.1.1 Análise das Amostras

As amostras dos coques e dos carvões precursores estão listados na tabela abaixo.

TABELA V: Análise elementar e imediata das amostras.

COMPOSIÇÃO	CARVÃO 4500		COQUE 4500	
ANÁLISE IMEDIATA % Peso (b.s)	NÃO -TRATADO	DESMINERALIZADO	NÃO -TRATADO	DESMINERALIZADO
umidade	1,09	9,99	0,96	0,59
matéria volátil	23,86	33,21	2,40	0,90
carbono fixo	30,24	60,55	52,10	87,00
cinzas	45,90	6,24	45,50	12,10
ANÁLISE ELEMENTAR % Peso (b.s)	NÃO -TRATADO	DESMINERALIZADO	NÃO -TRATADO	DESMINERALIZADO
% C	38,80	80,30	57,40	88,10
% H	2,50	4,30	0,40	0,40
% N	5,10	5,40	1,10	1,10
% S	3,40	3,10	3,50	4,50

4.1.2 Matéria Inorgânica

A composição elementar foi obtida em teores metálicos por meio de fluorescência de raio-X, para diferentes amostras. Os resultados seguem na TABELA VI /23/.

TABELA VI: Composição elementar das cinzas.

ELEMENTO % Peso da amostra	CARVÃO 4500		COQUE 4500	
	NÃO-TRATADO	DESMINERALIZADO	NÃO-TRATADO	DESMINERALIZADO
Si	10,00	< 0,01	9,00	0,16
Al	7,30	< 0,01	5,10	< 0,01
Fe	1,70	0,60	3,80	4,80
Ti	0,10	0,20	0,30	0,30
Ca	0,20	< 0,01	< 0,01	< 0,01
K	0,90	< 0,01	3,10	0,90
Cl	< 0,01	0,5	< 0,01	< 0,01

Percebe-se a presença de Cl nas amostras desmineralizadas, pois o Nitrogênio ácido presente no carvão não participa na reação com o HCl, podendo este ao HCl na forma de estruturas hidrocloreídricas. No final do tratamento ácido, durante a lavagem com água, os hidrocloretores devem sofrer hidrólise, porém, algum HCl pode ficar retido nos grupos nitrogenados mais básicos.

4.1.3 Adsorção de CO₂

A microporosidade das amostras de carvão não-tratado e de carvão desmineralizado foi analisada pela adsorção de CO₂. A variação no volume microporoso após os tratamentos pode ser visto na TABELA VII. Os valores das áreas superficiais obtidas pela análise dos dados da adsorção do CO₂ segundo a equação de Dubinin-Polany podem ser vistos na TABELA VII. Considerando-se que ocorreu um aumento na microporosidade após a desmineralização, pode-se concluir que houve um desbloqueamento parcial do acesso aos microporos pela remoção da matéria inorgânica.

TABELA VII: Avaliação da microporosidade por CO₂

	CARVÃO 4500		CARVÃO 4500 PIROLISADO	
	NÃO-TRATADO	DESMINERALIZADO	NÃO-TRATADO	DESMINERALIZADO
VOLUME MICROPOROSO CNTP (ml/g)	9,01	14,14	3,91	10,70
ÁREA SUPERFICIAL (m ² /g)	64,60	96,10	40,17	72,84

4.1.4 Distribuição da Meso e Macroporosidade

Conforme TABELA VIII, na amostra de carvão 4500 praticamente não houve alteração da porosidade, na faixa de 33-5518 Angstrons com a desmineralização. O carvão pirolisado apresentou um acréscimo nesta faixa de porosidade tanto na amostra não tratada como na desmineralizada.

TABELA VIII: Análise do volume dos poros.

FAIXA DE POROSIDADE (Å)	VOLUME POROSO (ml/g)			
	CARVÃO 4500		COQUE 4500	
	NÃO TRATADO	DESMINERALIZADO	NÃO TRATADO	DESMINERALIZADO
33-518	0,085	0,088	0,106	0,167
518-90.000	0,231	0,302	0,046	0,097
volume total	0,486	0,515	0,584	0,931

A macroporosidade na faixa de 518-90.000 Angstrons nas amostras de carvão não tratado e desmineralizado foi de 0,231 e 0,302 ml/g respectivamente. Nas amostras pirolisadas a macroporosidade na faixa de 518-90.000 Angstrons foi drasticamente reduzida. O volume total aumentou nas amostras pirolisadas. Entretanto, deve-se considerar que uma pressão de intrusão próxima de 60.000 psia é alcançada no porosímetro de mercúrio e isto poderá causar a ruptura dos poros sob tão alta pressão, principalmente os mesoporos que são preenchidos com mercúrio a pressões elevadas. Portanto, os volumes assim obtidos são superestimados, principalmente em materiais onde a estrutura porosa não é muito rígida.

4.1.5 Análise Estrutural da Amostra

Outra caracterização importante está na avaliação das modificações estruturais das amostras decorrentes do tratamento ácido e da pirólise. Para isto foram analisadas as amostras através de microscopia eletrônica de varredura (Phillips-G9).

Pelo fato da microscopia eletrônica proporcionar uma análise quantitativa aproximada, já que neste tipo de análise é necessário limitar-se à uma região restrita da amostra

pode-se observar apenas qual foi a variação percentual aproximada dos constituintes, de acordo com a FIGURA VII.

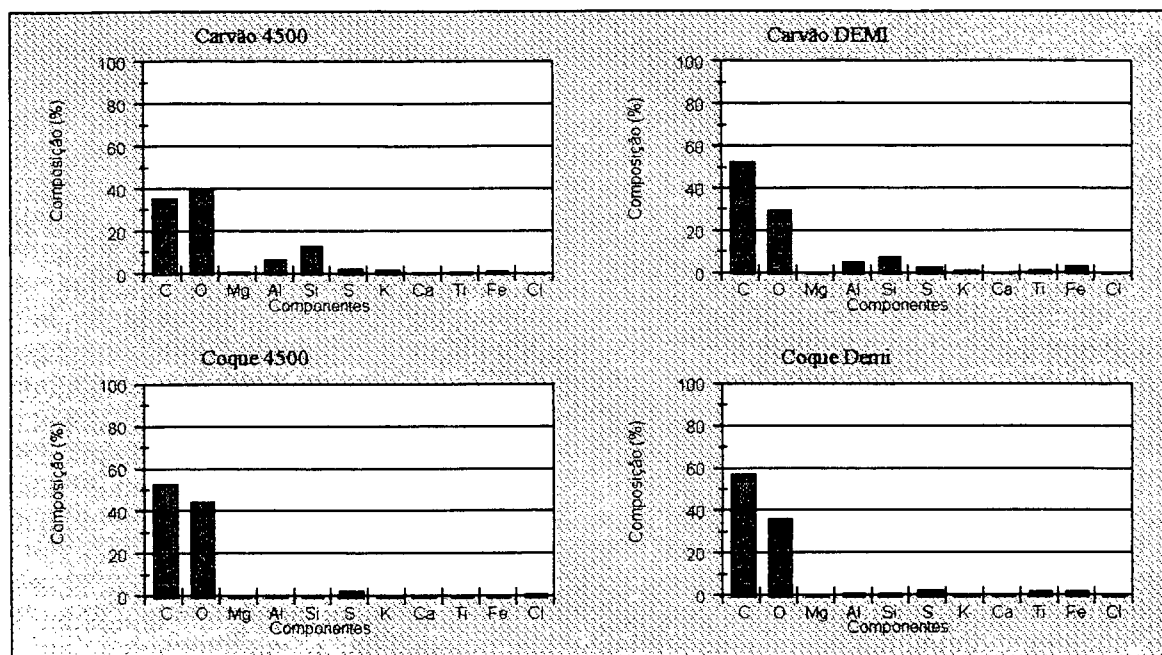


FIGURA VII: Composição elementar aproximada das amostras, obtida por microscopia eletrônica.

Através da comparação dos valores aproximados das composições dos elementos constituintes das amostras, nota-se um aumento no teor de carbono não só através do tratamento ácido como também pela pirólise, sendo que a desmineralização e a pirólise promoveram uma redução considerável no teor de Silício. Este comportamento pode ser confirmado pelos resultados obtidos através da Fluorescência de Raio-X.

A FIGURAS VIII, IX, X e XI fornecem toda a distribuição do espectro dos constituintes das amostras de carvão 4500, carvão DEMI, coque 4500 e coque DEMI assim como as fotografias das microestruturas correspondentes.

Label : Carvão 4500

Preset Live: 100.0

Live Time :100

10:18:20

7-21-95

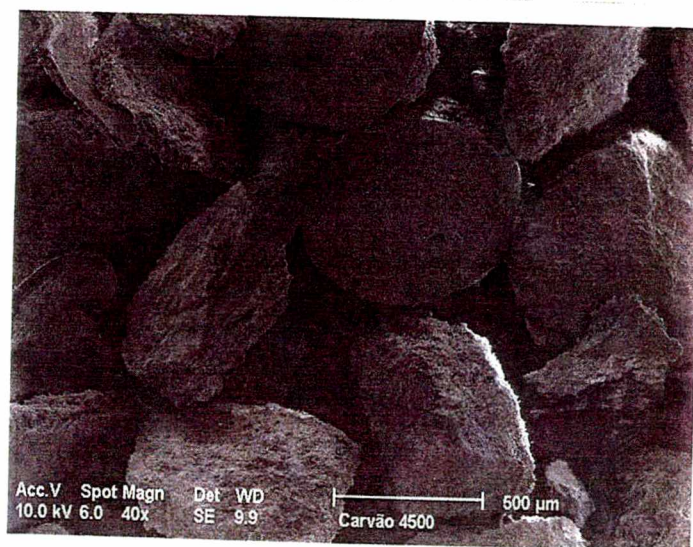
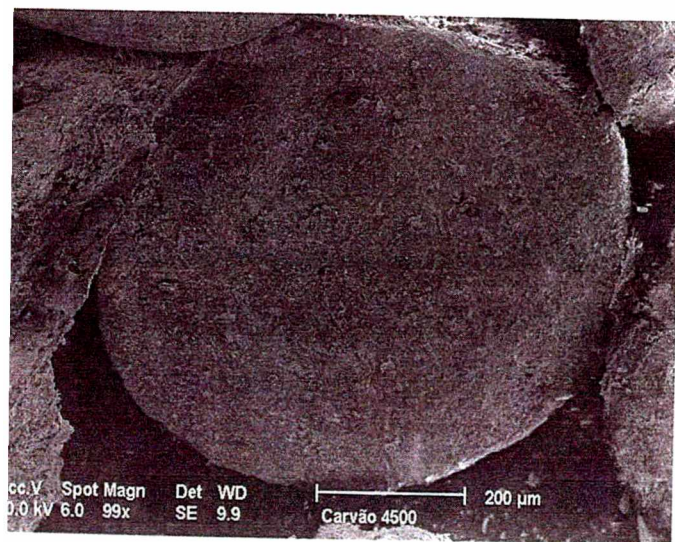
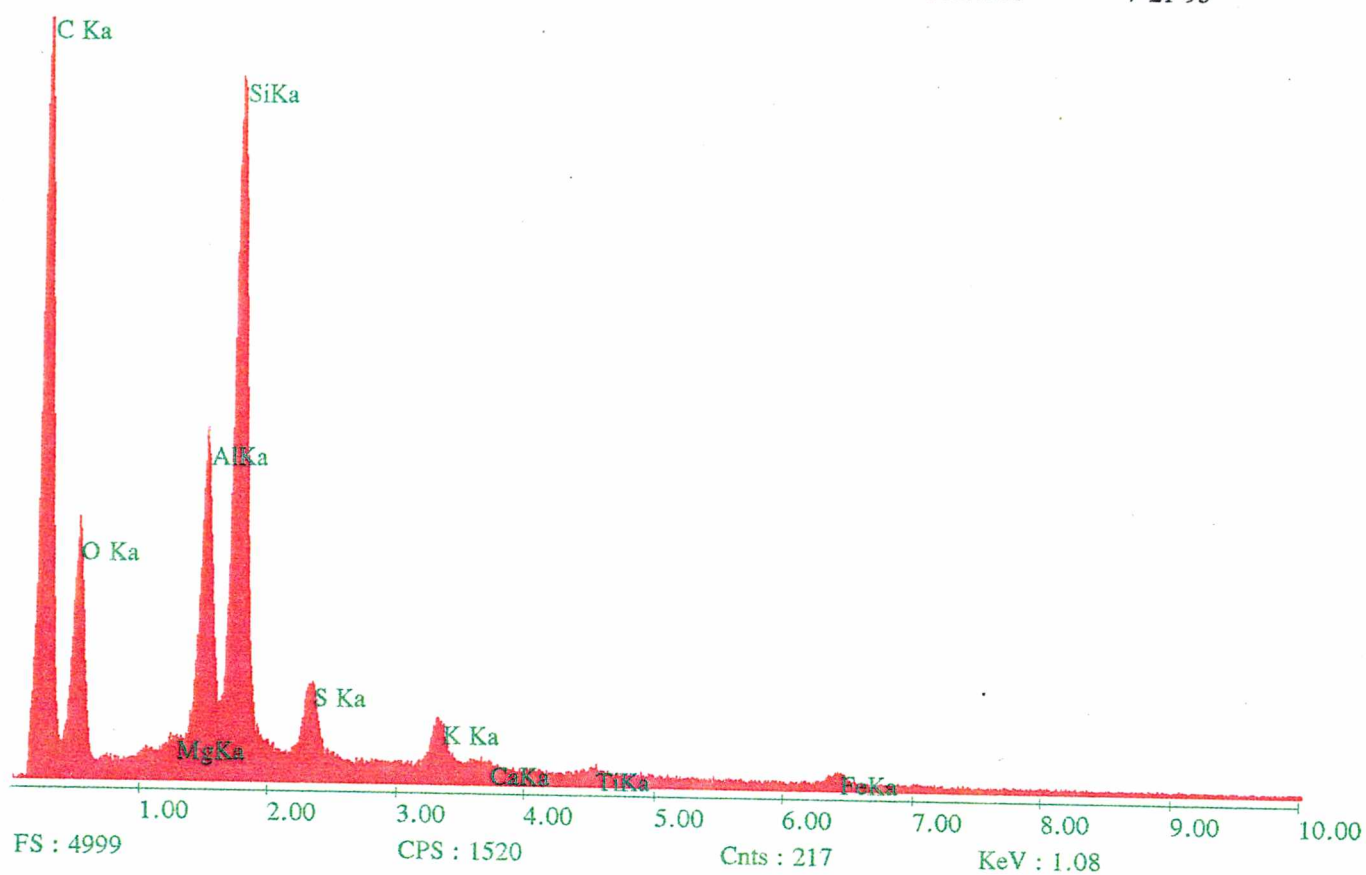


FIGURA VIII : Micro-análise e espectro dos constituintes do Carvão 4500

Label : Carvão Demi

Preset Live: 100.0

Live Time :100

08:50:56

7-28-95

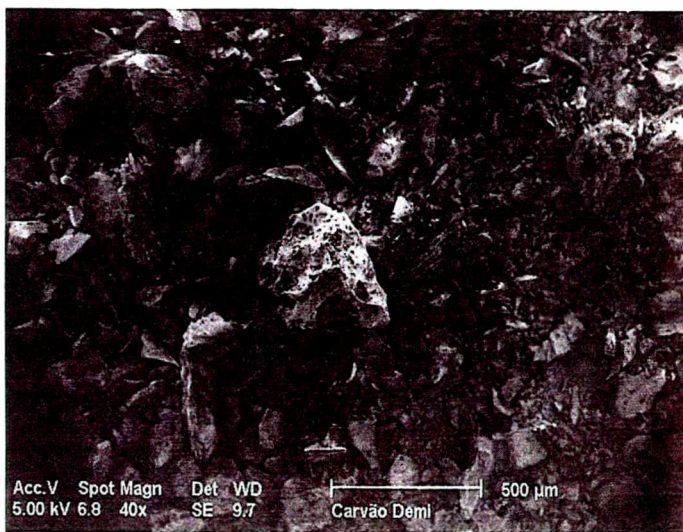
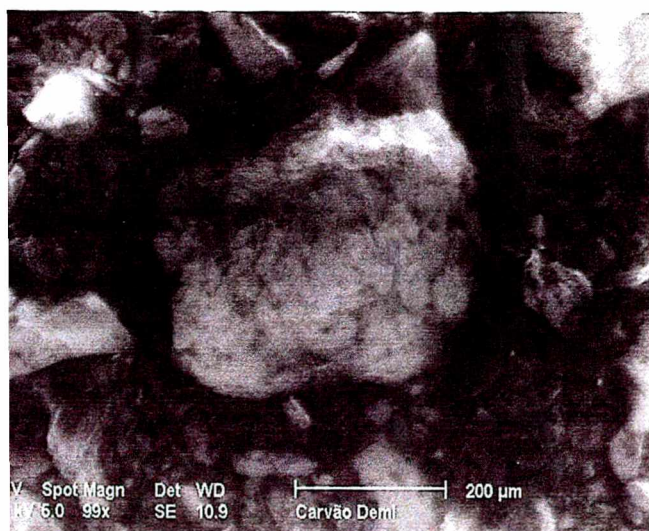
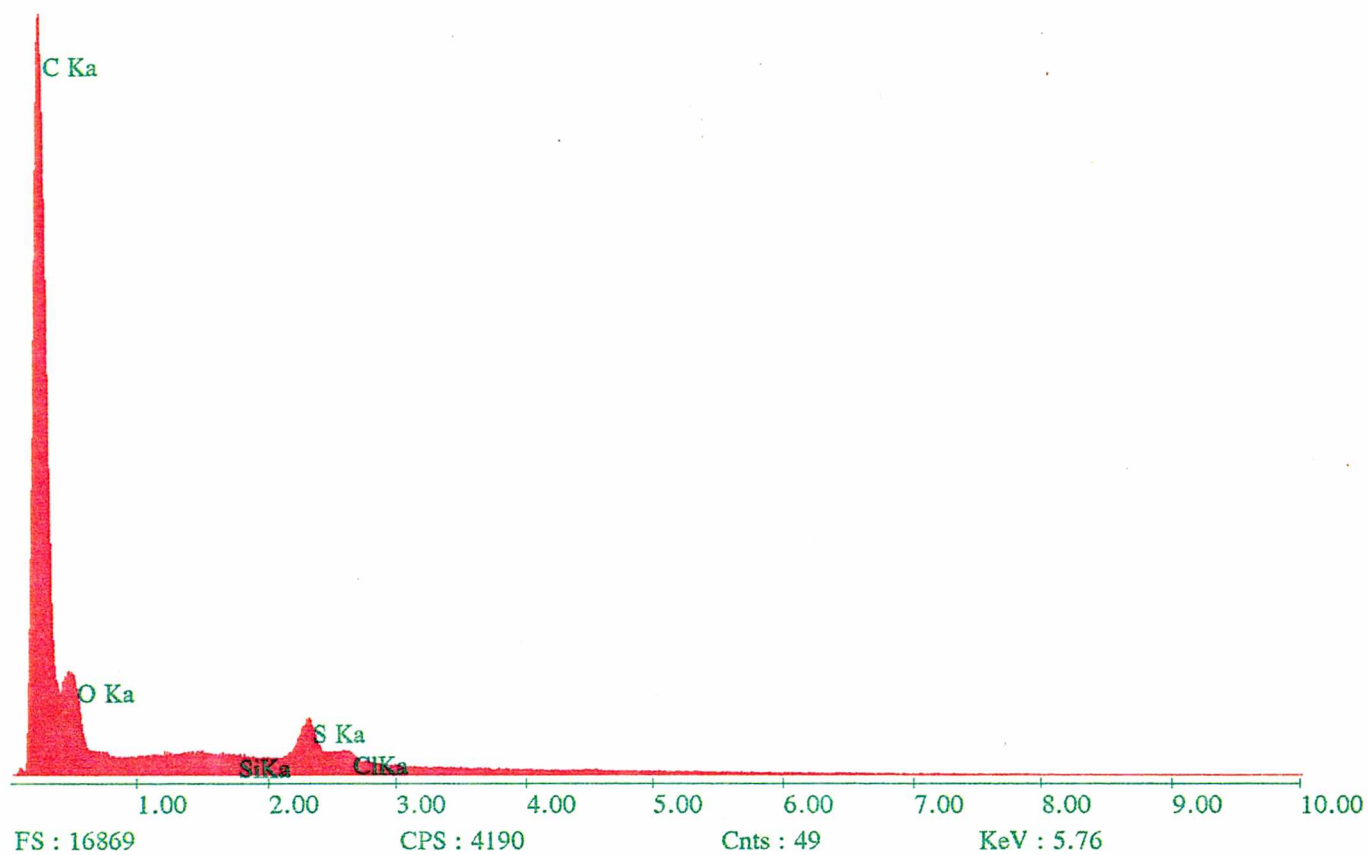


FIGURA IX : Micro-análise e espectro dos constituintes do Carvão DEMI

Label : Coque 4500

Preset Live: 100.0

Live Time :100

09:16:16

7-21-95

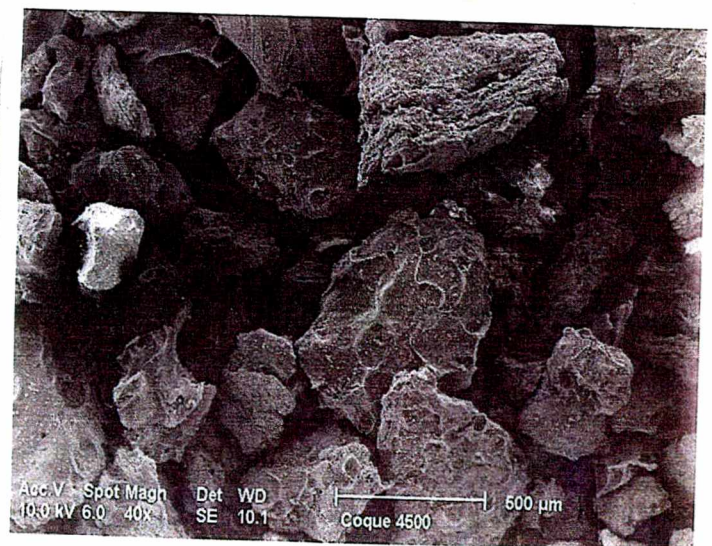
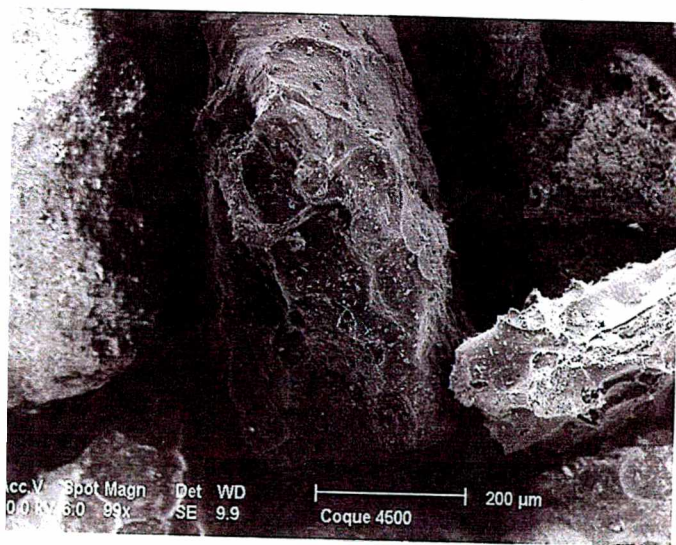
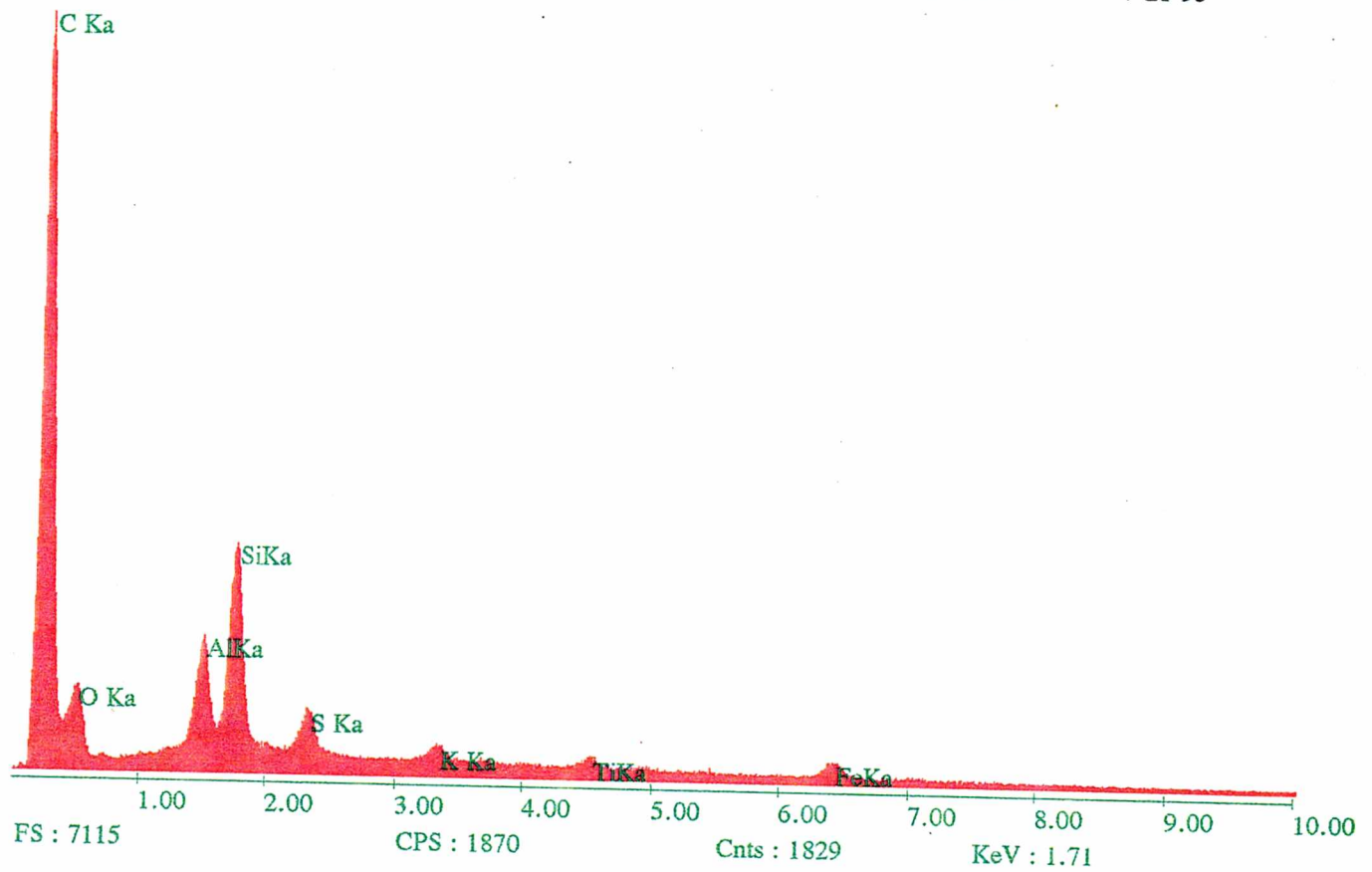


FIGURA X : Micro-análise e espectro dos constituintes do Coque 4500

Label : Demi

Preset Live: 100.0

Live Time :100

09:45:14

7-21-95

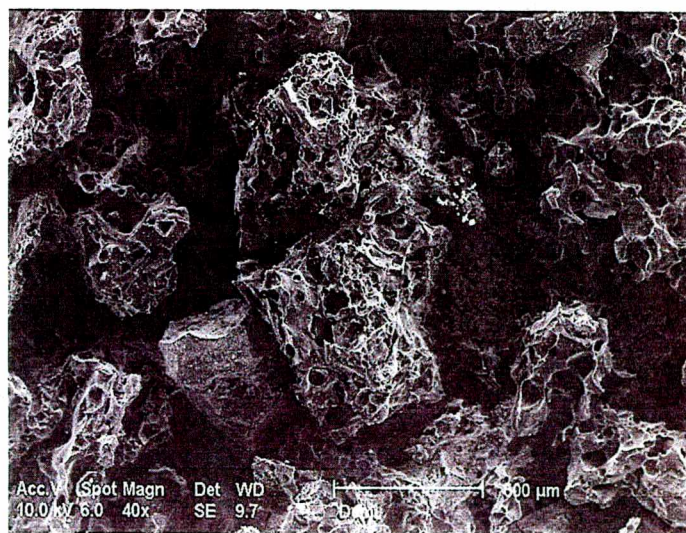
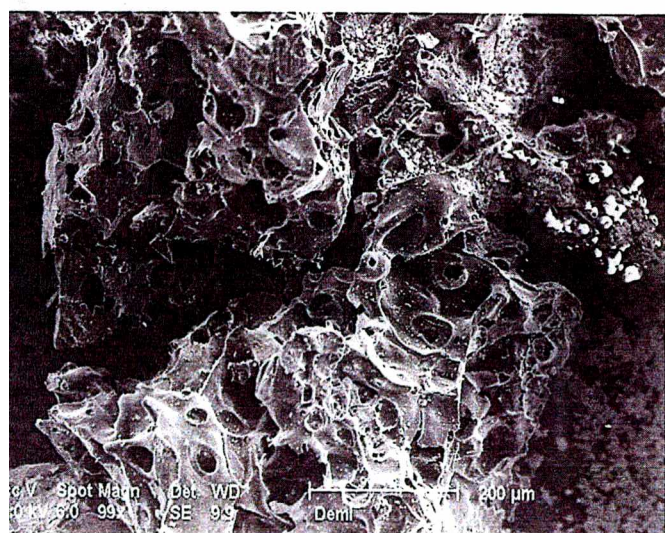
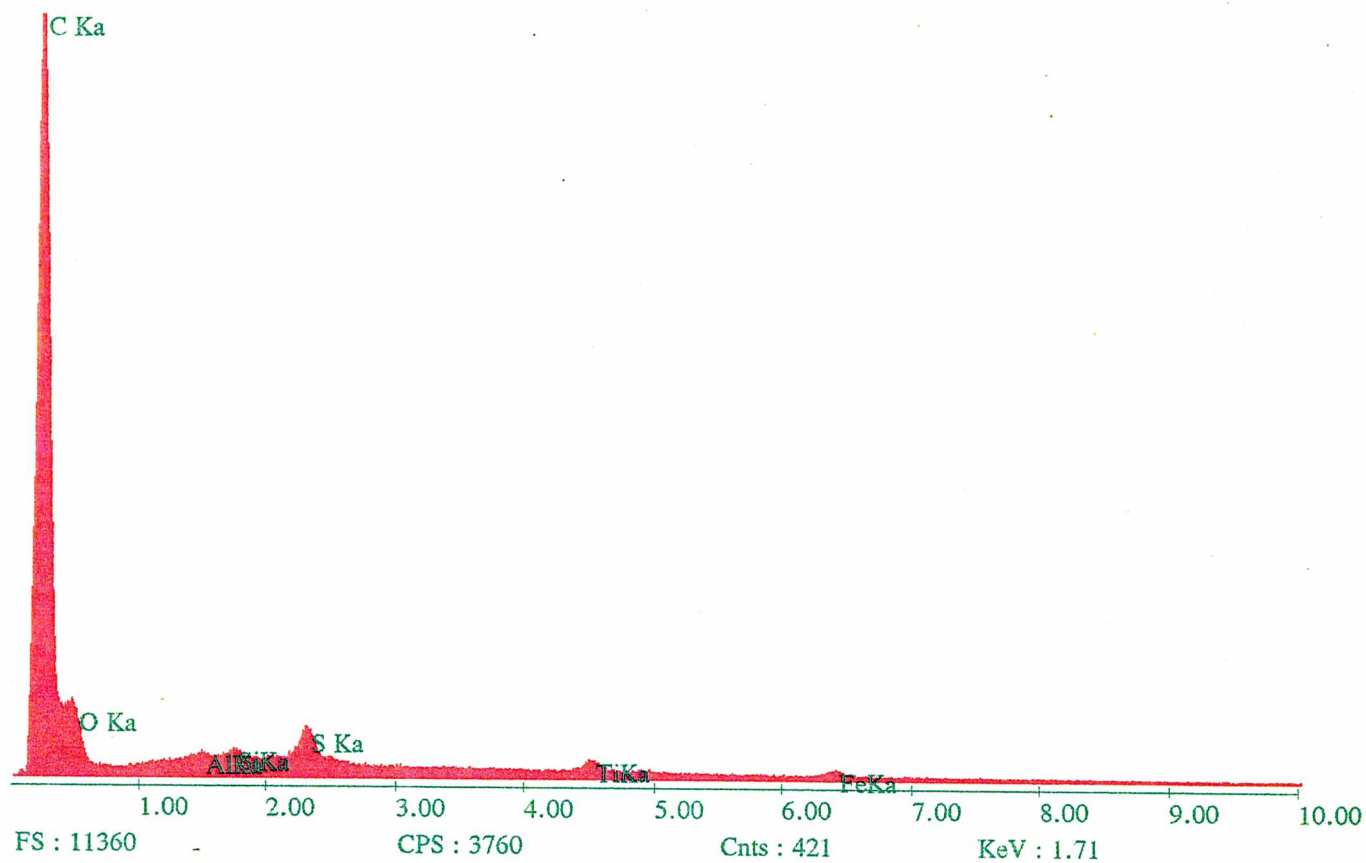


FIGURA XI : Micro-análise e espectro dos constituintes do Coque DEMI 4500

Comparando as FIGURAS VIII e IX, nota-se um aumento na porosidade muito mais acentuado do que o observado através das FIGURAS VIII e X. Isto demonstra que a desmineralização exerceu uma influência maior comparada ao tratamento da pirólise. Uma complementação disto pode ser verificada na alteração moderada da porosidade através das FIGURAS IX e XI, o que comprova um pequeno aumento na porosidade através do tratamento térmico. A explicação para isto está na taxa de aquecimento utilizada no procedimento da pirólise (9°C/min), pois para este valor já foi comprovado a pequena modificação na porosidade consequente do arraste suave da matéria volátil /32/.

4.2 Influência do Grau de Conversão sobre a Taxa de Reação

O estudo cinético é realizado em um sistema constituído por um reator diferencial contendo uma amostra específica de coque, através da análise dos gases sob condições isotérmicas.

A reflexão sobre o comportamento do grau de conversão possibilitará uma melhor compreensão da reatividade do coque analisado, podendo portanto fundamentar as comparações entre as amostras utilizadas neste trabalho .

Na confecção gráfica das curvas da taxa de reação versus grau de conversão, foi realizado o ajuste polinomial tipo $r = a_0 + a_1.X + a_2.X^2 + a_m.X^m$, sendo que para 90 % das curvas foi utilizado $m = 9$. Tal ajuste forneceu um coeficiente de correlação médio acima de 0,9900 para os coeficientes polinomiais (a_0, a_1, \dots, a_m).

Através da FIGURA XII pode-se avaliar a dependência do grau de conversão com o tempo.

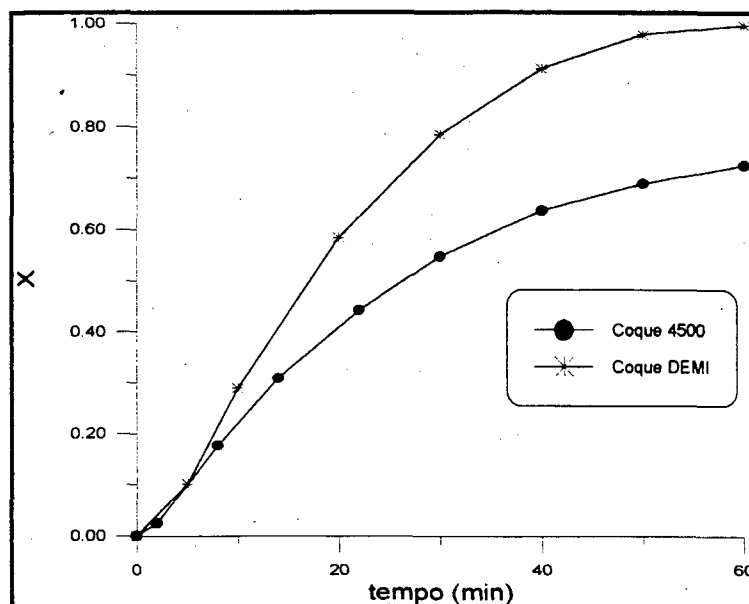


FIGURA XII: Dependência do grau de conversão com o tempo de reação de gaseificação para diferentes coques com CO_2 a 975°C .

Para a avaliação do coque DEMI, nota-se que o grau de conversão aumenta em uma proporção maior do que em relação ao aumento obtido para o coque 4500. Isto é consequente da inclinação destas retas $\left(\frac{dX}{dt}\right)$, tendo estas uma relação direta com a taxa de reação.

Posteriormente serão discutidos tais comportamentos.

Para o melhor entendimento das curvas da FIGURA XII, medidas da área específica interna foram realizadas através de adsorção com N_2 por BET, em função do grau de conversão.

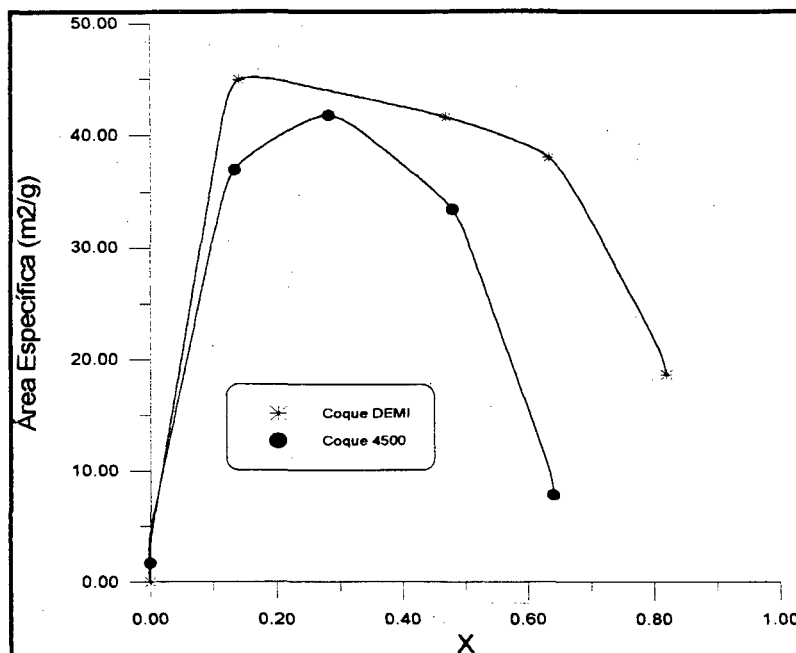


FIGURA XIII: Dependência da área específica dos coques 4500 e DEMI com o grau de conversão para gaseificações realizadas a 925 °C com CO₂.

A FIGURA XIII mostra uma evolução na área específica para ambas as amostras com uma posterior redução da mesma.

A modificação da superfície interna com o decorrer da gaseificação foi discutida por Mahajan /36/, que concluiu que o aumento inicial da área específica dava-se pela abertura de novos poros e desobstrução de outros anteriormente bloqueados, sendo que a região de declínio da área específica caracteriza-se pela transformação de microporos em meso e macroporos /30,31/.

Medidas de adsorção por BET são mais aplicadas a sólidos não porosos, já que a definição de adsorção em monocamadas contrapõe-se à adsorção através dos poros. Mesmo assim é demonstrado que, como efeito de comparação, é bastante razoável a utilização desta técnica /10,29,45/.

Walker et al. /48/ investigaram a relação entre a área superficial efetiva e as taxas de reação. Isto é importante, pois eles mostraram que as reações ocorreriam em sítios ativos caracterizados pela superfície efetiva, enquanto Siemieniewska et al. /45/ encontraram que a reação CO_2 -Coque conduz a uma relação, onde do total da área dos poros medida pelo método BET com nitrogênio, apenas uma fração está associada com poros acima de um determinado tamanho capaz de adsorver oxigênio. Em função destas considerações faz-se importante a interpretação da área específica dos coques presentes.

4.2.1 Determinação da Ordem de Reação:

Para uma boa descrição da reação do coque com CO_2 será necessária uma razoável interpretação cinética. Assim sendo, deve-se avaliar inicialmente as ordens de reação, as quais tem significado físico, tendo-se como base a relação /47/:

$$\frac{dX}{dt} = r \cdot (1 - X)^n$$

onde;

r = velocidade específica da reação ;

Através das FIGURAS XIV e XV pode-se então avaliar quais as ordens mais apropriadas.

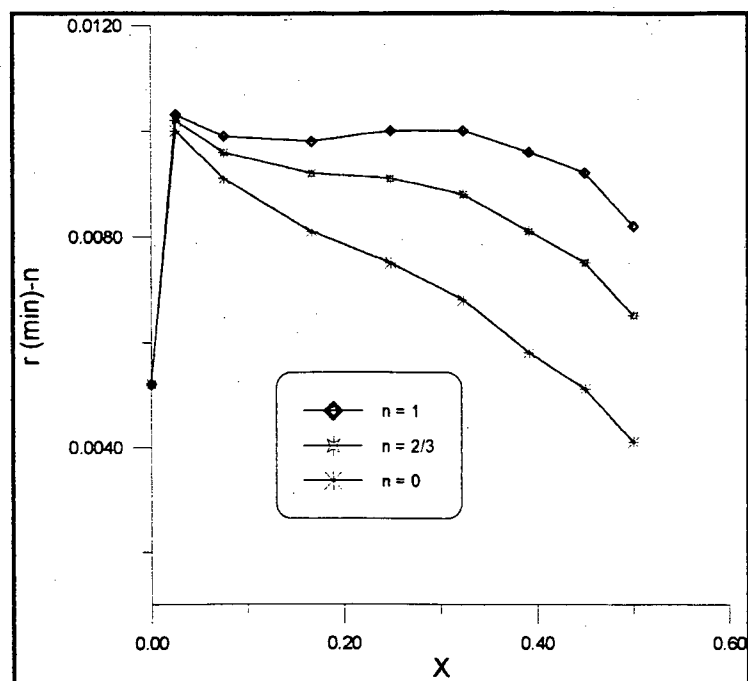


FIGURA XIV: Dependência da taxa de reação com o emprego de diferentes ordens de reação n em função do grau de conversão para a gaseificação do coque 4500 com CO_2 a 900°C .

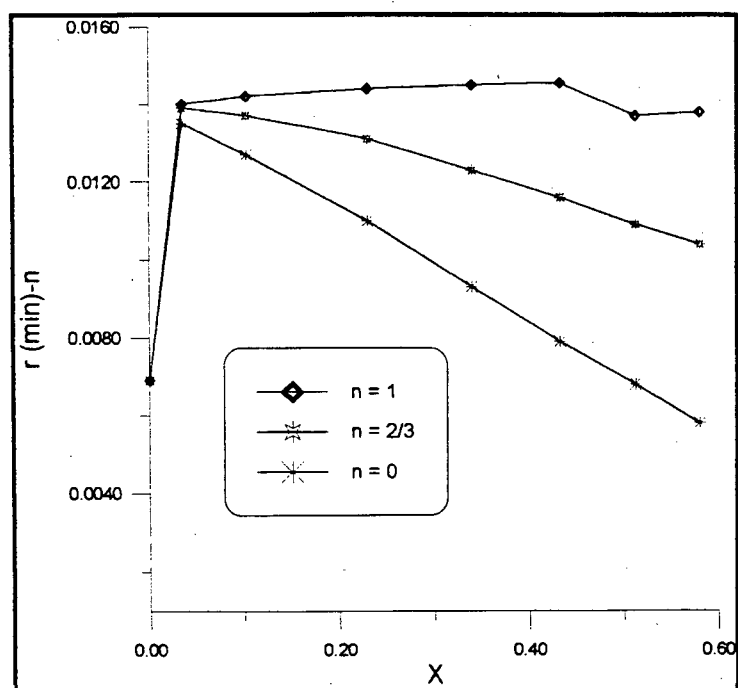


FIGURA XV: Dependência da taxa de reação com o emprego de diferentes ordens de reação n em função do grau de conversão para a gaseificação do coque DEMI com CO_2 a 900°C .

Através das FIGURAS XIV e XV observa-se o comportamento da variação da taxa com o grau de conversão. Percebe-se que para os coques 4500 e 4500 DEMI a ordem $n=1$ proporcionou uma maior região onde a velocidade específica da reação sofre pouca ou nenhuma alteração, concluindo-se portanto, que a ordem mais apropriada para estes coques e nestas condições de reação é $n=1$.

Para o caso do DEMI pode-se verificar uma ligeira tendência para que a ordem de reação fique entre 0 e 1. Isto pode ser atribuído à pequena contribuição catalítica por parte da matéria mineral remanescente, homogeneamente distribuída com a pirólise, proporcionado assim a formação de novos centrões ativos resultantes da interação entre a matéria mineral e a matéria carbonosa. Tal contribuição pode ser atribuída ao potássio /4,8,18,25/, pois mesmo com o tratamento ácido ainda são encontrados traços do mesmo.

É importante ressaltar que tal análise foi realizado para todos os experimentos, obtendo nestas respostas semelhante às figuras acima representadas.

Baseando-se nos resultados obtidos conclui-se que a equação cinética:

$$r = \frac{1}{(1 - X)} \cdot \frac{dX}{dt} \quad (2.4.5)$$

descreve satisfatoriamente o comportamento dos coques estudados, podendo ser utilizada como medida para reatividade dos mesmos. Esta relação será usada então para a posterior determinação dos parâmetros cinéticos.

4.3 Influência da Composição do meio Gaseificante sobre a Taxa de Reação

Para avaliar a influência das concentrações dos componentes da mistura na obtenção da taxa de reação de gaseificação, separou-se as corridas em duas etapas. Na primeira utilizou-se misturas de CO_2/N_2 com diversas relações para avaliar a influência do CO_2 , enquanto que na segunda, misturas $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{N}_2$ foram efetuadas para a avaliação da

influência do CO (mantendo-se fixa, para estas corridas, a pressão parcial do CO_2 em 0,8 atmosfera).

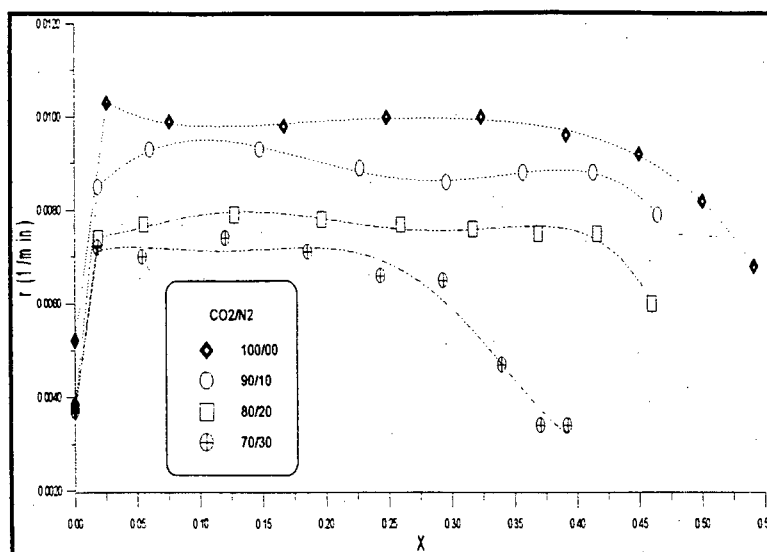


FIGURA XVI: Dependência da taxa de reação de gaseificação do coque 4500 com o grau de conversão para diferentes relações de mistura CO_2/N_2 a 900 °C.

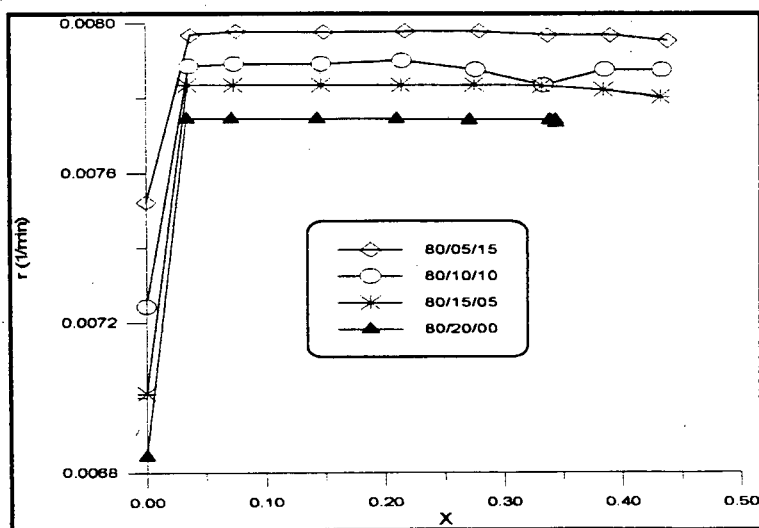


FIGURA XVII: Dependência da taxa de reação de gaseificação do coque 4500 com o grau de conversão para diferentes relações de mistura $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{N}_2$ a 900 °C.

Através das FIGURAS XVI e XVII observa-se o aumento da velocidade de reação com o aumento da pressão parcial de CO_2 e o efeito de retardamento da velocidade de reação pelo CO , sendo portanto coerente com o modelo tomado como referência (Langmuir-Hinshelwood).

A partir dos resultados de velocidade de reação obtidos, determina-se as constantes de velocidade da equação de Langmuir-Hinshelwood, que assume a forma :

$$r'' = \frac{k_1 \cdot p_{\text{CO}_2}}{1 + k_2 \cdot p_{\text{CO}_2} + k_3 \cdot p_{\text{CO}}} \quad (2.5.8)$$

onde $k_1 = i_1$, $k_2 = i_2 / i_3$ e $k_3 = i_1 / i_3 \cdot 40$;

Utilizando tal modelo e efetuando a seguinte linearização, teremos :

$$\frac{1}{r''} = \frac{k_2}{k_1} + \frac{1}{k_1} \cdot \frac{1}{p_{\text{CO}_2}} + \frac{k_3}{k_1} \cdot \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \quad (5.3.1)$$

Baseando-se em tal relação utiliza-se nas corridas a mistura binária CO_2/CO , pois tendo $p_{\text{CO}} = 0$, obtêm-se através do plote de $\frac{1}{r''}$ versus $\frac{1}{p_{\text{CO}_2}}$ os parâmetros k_1 e k_2 . A FIGURA XVIII, mostra tal procedimento.

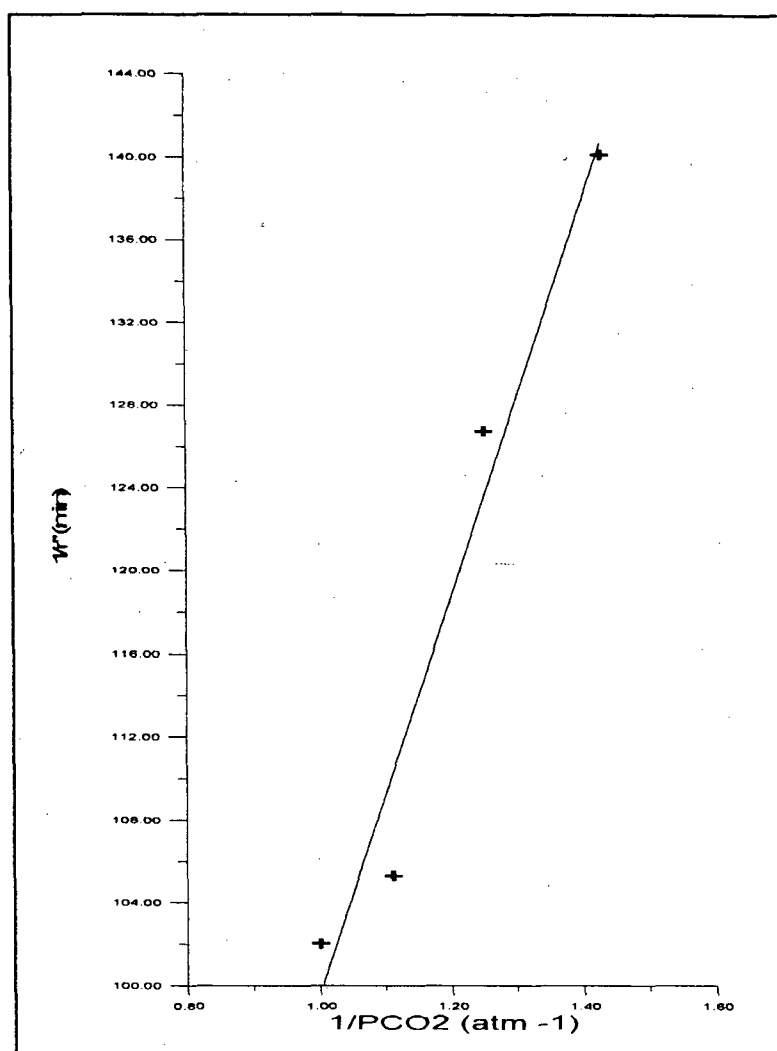
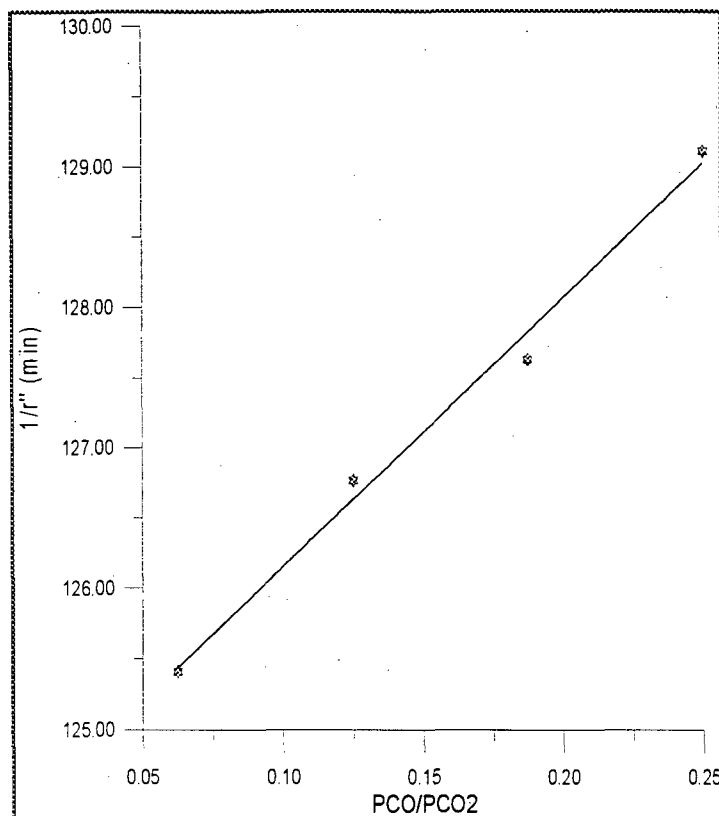


FIGURA XVIII: Determinação das constantes k_1 e k_2 para o coque 4500 a 900°C.

Neste caso obtêm-se, através do coeficiente linear e coeficiente angular os valores das constantes de $k_1 = 0,0104 \text{ min}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ e $k_2 = 0,0409 \text{ atm}^{-1}$, com um coeficiente de correlação de 0,9852.

Para a obtenção de k_3 recorre-se novamente à relação (5.3.1), entretanto agora utilizam-se misturas $CO_2/CO/N_2$ mantendo P_{CO_2} constante (0,8 atm). Sendo assim, o gráfico

de $\frac{1}{r''}$ versus $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$ nos dará o valor de k_3 através do coeficiente angular (FIGURA XIX).



FIGURAXIX: Determinação da constante k_3 para o coque 4500 a 900°C .

Pelo fato de ter-se obtido os valores de k_1 igual a $0,0104 \text{ min}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ (FIGURA XVIII), e do coeficiente angular (k_3/k_1) igual a 19,1398 (FIGURA XIX), resulta um valor para k_3 de $0,1990 \text{ atm}^{-1}$, sendo que o coeficiente de correlação para o gráfico acima foi de 0,9909.

Desta maneira foram obtidas as constantes de Langmuir-Hinshelwood para as diversas temperaturas, como mostra a TABELA IX .

TABELA IX: Valores obtidos para as constantes de Langmuir em função da temperatura de gaseificação.

Temperatura (°C)	$k_1 (\text{min}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1})$	$k_2 (\text{atm}^{-1})$	$k_3 (\text{atm}^{-1})$
900	0,0104	0,0409	0,1990
925	0,0140	0,0305	0,1430
950	0,0216	0,0218	0,0923
975	0,0255	0,0183	0,0569

Um dos problemas inerentes ao método da linearização está no erro embutido pelo referido processo. Para verificar tal problema, realiza-se a estimação das constantes de Langmuir-Hinshelwood pelo método da verossimilhança, com o objetivo de comparar tais valores com os resultantes da linearização.

Para a estimação das constantes de Langmuir-Hinshelwood no método da verossimilhança os seguintes valores para as constantes de integração:

Restrição do passo = 1,25

β = parâmetro de convergência de Bailey = 0,25

DX = 0,1 = fator de perturbação nas variáveis independentes

DP = 0,1 = fator de perturbação dos parâmetros

Abaixo estão relacionados os valores dos parâmetros estimados e os obtidos via linearização:

TABELA X: Valores das constantes de Langmuir-Hinshelwood obtidos pelos métodos da linearização e da verossimilhança.

Temperatura (K)	Constantes de velocidade					
	Linearização			Verossimilhança		
	k_1 ($\text{min}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$)	k_2 (atm^{-1})	k_3 (atm^{-1})	k_1 ($\text{min}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$)	k_2 (atm^{-1})	k_3 (atm^{-1})
1173	0,0104	0,0409	0,1990	0,0138	0,0409	0,1985
1198	0,0140	0,0305	0,1430	0,0140	0,0305	0,1430
1223	0,0216	0,0218	0,0923	0,0216	0,0219	0,0918
1248	0,0255	0,0183	0,0569	0,0258	0,0186	0,0568

Na obtenção destes valores foram utilizadas 8 corridas para cada temperatura e um desvio padrão correspondente a 10% do valor de cada variável independente. Notamos que pelo método da verossimilhança, os valores foram equivalentes aos obtidos pela linearização, o que significa neste caso, um erro inerente ao processo de linearização muito pequeno.

Estes valores das constantes vêm confirmar o modelo de Langmuir-Hinshelwood, pois:

- com o aumento da temperatura tem-se um aumento na taxa de reação e isto pode ser comprovado pela redução em k_2 com a temperatura, ou seja, o efeito inibidor do CO é minimizado com a temperatura;

- trabalhando-se com baixas pressões parciais de CO₂ e temperaturas elevadas, faz-se com que o modelo de Langmuir forneça uma ordem de reação igual a 1 com relação à pressão de CO₂, ordem esta comprovada experimentalmente [35,40].

É importante citar que todos os valores da taxa de reação apresentados nas FIGURAS XVIII e XIX foram tomados para o grau de conversão fixo em $X=0,10$.

Outra maneira de se avaliar a confiabilidade dos valores acima, obtidos através da equação de Langmuir-Hinshelwood, está na comparação entre os valores da velocidade de reação medida e da velocidade de reação obtida através da modelo (FIGURA XX).

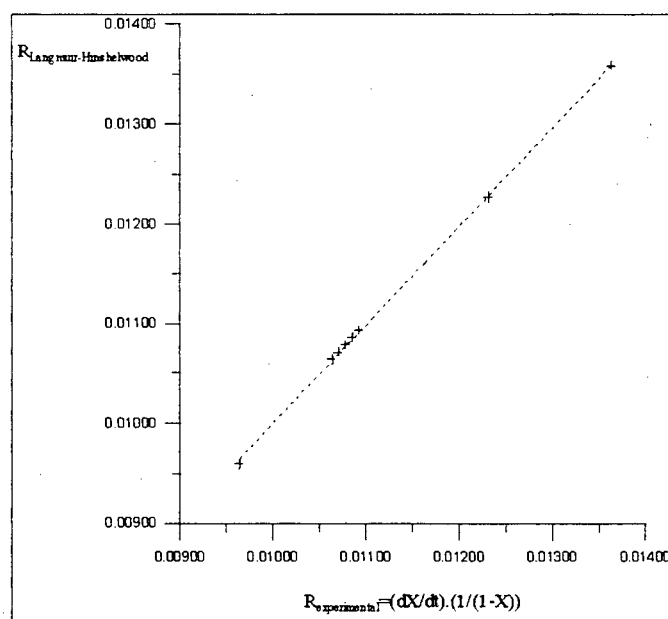


FIGURA XX: Valores da taxa de reação obtidos na experimentalmente e pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood a 925 °C.

A comparação acima mostra quase que igualdade entre os valores obtidos experimentalmente e aqueles obtidos pelo modelo cinético proposto, sendo que neste caso obtém-se um coeficiente de correlação de 0,9996 e um desvio padrão entre $r_{\text{experimental}}$ e r_{modelo} de $\sigma = 9,0596 \times 10^{-3}$.

Foram realizadas comparações para as demais temperaturas, obtendo-se o mesmo comportamento. Assim pode-se assegurar uma boa confiabilidade nas constantes de velocidade obtidas.

Verificou-se através das investigações cinéticas, que a temperatura também exercera importante e influência na obtenção das taxas de gaseificação. A FIGURA XX mostra tal influência.

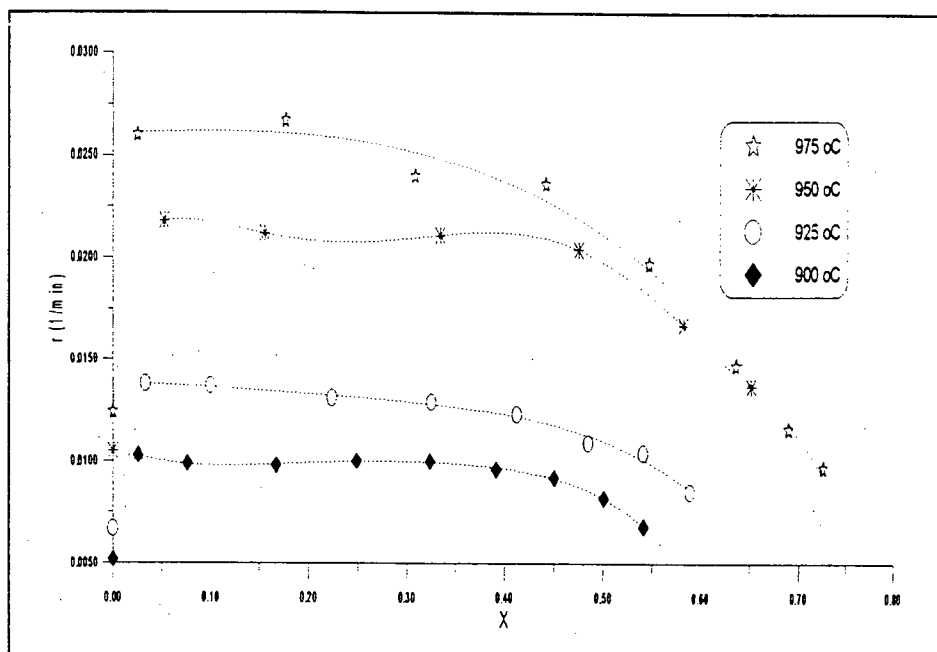


FIGURA XXI: Taxa de reação do coque 4500 em função da conversão na gaseificação com CO_2/N_2 (80/20) com temperaturas variando de 900 a 975°C.

Verifica-se que para todas as temperaturas, há uma redução na taxa a partir de uma conversão de aproximadamente 35%. Isto sugere uma mudança na etapa controladora, onde há mudança da etapa controlada pela reação química para a etapa controlada pela difusão dos gases. /23, 27, 48/.

mudança da etapa controlada pela reação química para a etapa controlada pela difusão dos gases /23, 27, 48/.

Como é de se esperar, a FIGURA XXI mostra um aumento da velocidade da reação com um aumento da temperatura, conforme descrito pela equação de Arrhenius /5,8,31,34,39/:

$$k = k_0 \cdot \exp(-E_a / R T) \quad (2.4.4)$$

onde

k_0 = Fator de frequência (min^{-1});

E_a = Energia de ativação (kJ mol^{-1});

R = Constante universal dos gases ($8,3143 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T = Temperatura (K).

Os dados cinéticos tomados para o cálculo destas constantes, foram retirados a uma conversão de 10%, pois nesta faixa a velocidade de reação se mantém constante e, portanto, não ocorreram ainda variações estruturais apreciáveis na amostra, além de assegurar altas taxas de reação nesta faixa de conversão. Outra importância em se definir esta conversão para a retirada de dados, está no fato de que para baixas conversões a matéria mineral exerce uma maior contribuição catalítica /23, 29/.

A velocidade de reação para o sistema CO_2 -coque é apresentada na FIGURA XXII como função da temperatura, em forma de um diagrama de Arrhenius:

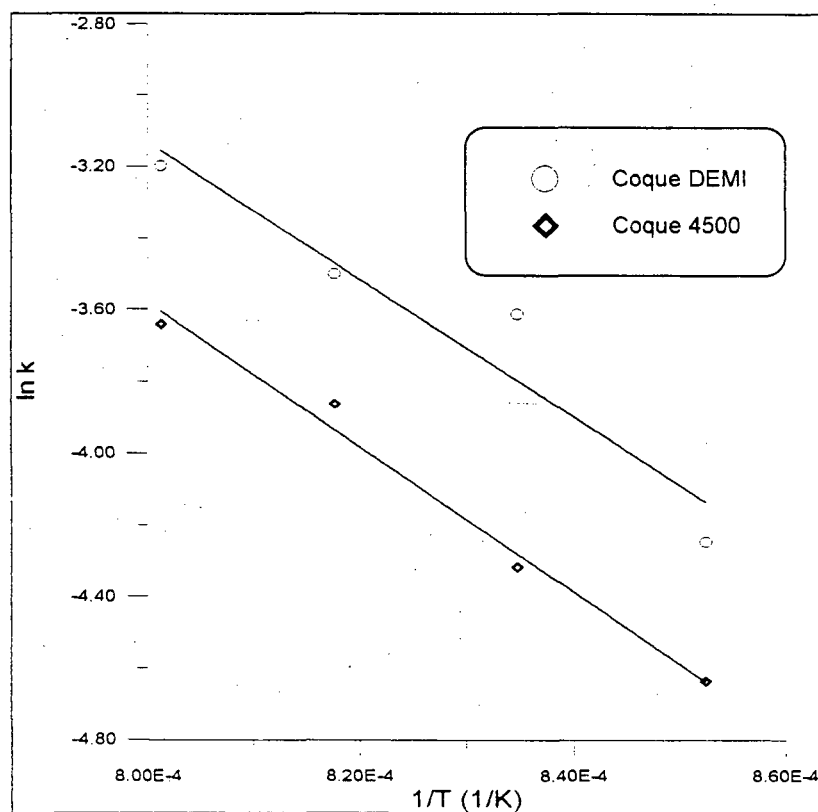


FIGURA XXII: Diagrama de Arrhenius para obtenção da energia de ativação global E_a e do fator de frequência global k_0 .

Da mesma maneira através de k_1 , k_2 e k_3 efetua-se o cálculo das energias de ativação correspondentes. Abaixo estão representadas as FIGURAS XXIII, XXIV e XXV, que serviram de auxílio na obtenção das energias de ativação (E_{a1} , E_{a2} , E_{a3}) e dos fatores de frequência (k_{01} , k_{02} e k_{03}).

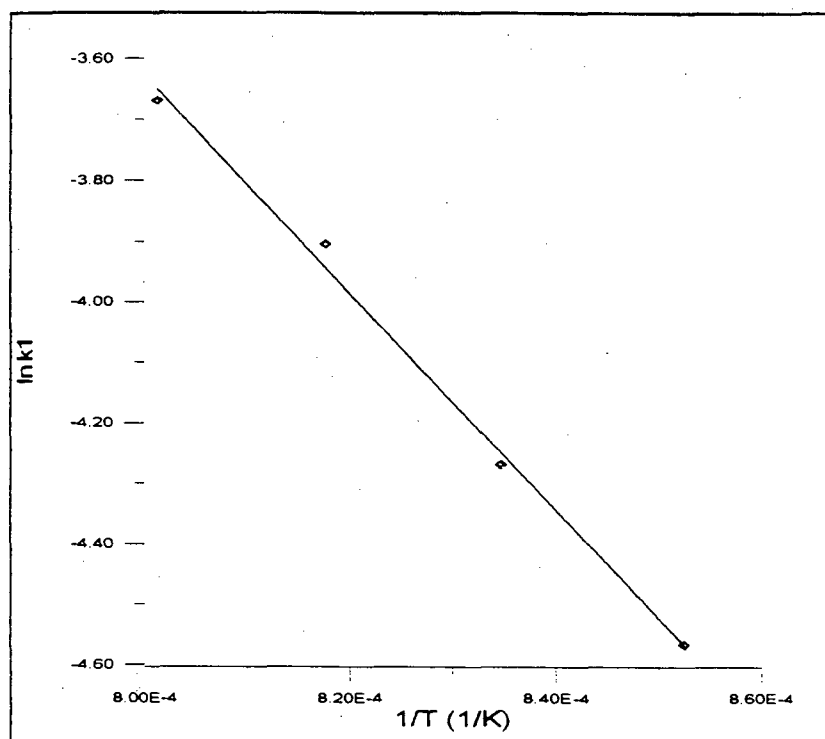


FIGURA XXIII: Diagrama de Arrhenius para obtenção da energia de ativação intermediária E_{a1} e do fator de frequência k_{01} .

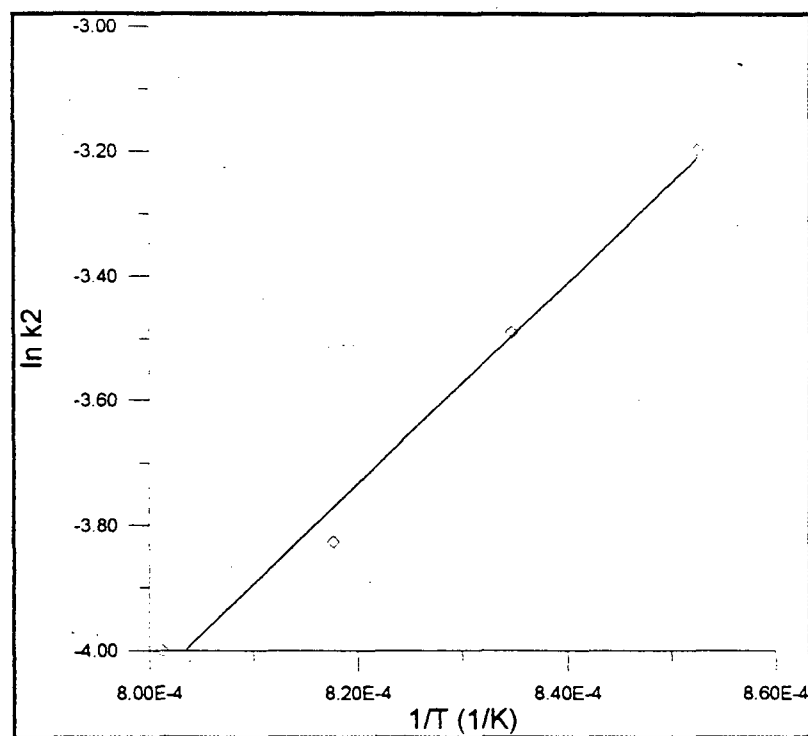


FIGURA XXIV: Diagrama de Arrhenius para obtenção da energia de ativação intermediária E_{a2} e do fator de frequência k_{02} .

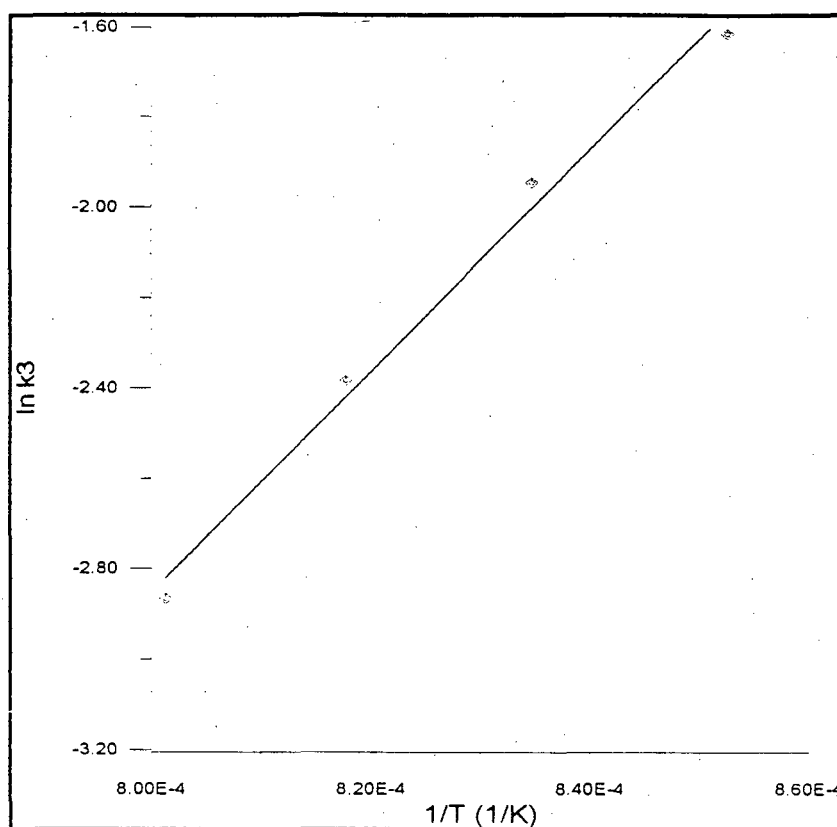


FIGURA XXV: Diagrama de Arrhenius para obtenção da energia de ativação intermediária E_{a3} e do fator de frequência k_{03} .

Calculadas estas energias e os fatores de frequência, e do conhecimento que $k_1 = i_1$, $k_2 = i_2 / i_3$ e $k_3 = i_1 / i_3$, pode-se agora avaliar as energias de ativação intermediárias (E_{i1} , E_{i2} e E_{i3}) e os fatores de frequência correspondentes /13/.

Através do modelo de Langmuir-Hinshelwood foram obtidos os seguintes valores para as energias de ativação e fatores de frequência :

TABELA XI: Energias de ativação e fatores de frequência para as constantes de Langmuir-Hinshelwood e para as etapas intermediárias.

Energia de Ativação (kJ/kmol)					
E_{a1}	E_{a2}	E_{a3}	E_{i1}	E_{i2}	E_{i3}
148,86	-133,92	-203,84	148,86	218,78	352,7
Fatores de Frequência					
k_{o1}	k_{o2}	k_{o3}	i_{o1}	i_{o2}	i_{o3}
$4,36 \times 10^4$	$4,36 \times 10^{-8}$	$1,74 \times 10^{-10}$	$4,37 \times 10^4$	$1,10 \times 10^7$	$2,51 \times 10^{14}$

Estes valores ,seja para as energias de ativação como para os fatores de frequência, correspondem em mesma escala aos obtidos por outros pesquisadores /49/, sendo que estes forneceram um coeficiente de correlação médio de 0,9986.

Tais valores possuem coerência física, pois sabe-se que a etapa de dessorção do complexo C(O) será a mais lenta no processo de gaseificação e, portanto, é de se esperar a maior energia de ativação para tal etapa ($E_{i3} = 352,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$) /30, 49/.

Outro aspecto importante está na avaliação da constante de equilíbrio no processo de transferência do oxigênio ($K = E_{i1} / E_{i2}$). Enquanto alguns autores encontraram para esta relação valores próximos de 96 kJ.mol^{-1} , neste trabalho obteve-se um valor bem menor ($0,70 \text{ kJ.mol}^{-1}$), o que leva à conclusão que neste trabalho o CO exerce, de maneira significativa, o papel de inibidor da reação pela adsorção em centros ativos, e não somente através do equilíbrio, como proposto pelo mecanismo de transferência de oxigênio /18/.

Efetuada as análises das energias e fatores de frequência das etapas intermediárias, deve-se agora comparar a reatividade dos coques em questão. No cálculo das energias de ativação globais, faz-se necessária a determinação das velocidades de reação (para uma conversão de 10%) para gaseificação com CO_2 em diversas temperaturas. Ver FIGURAS XXVI e XXVII.

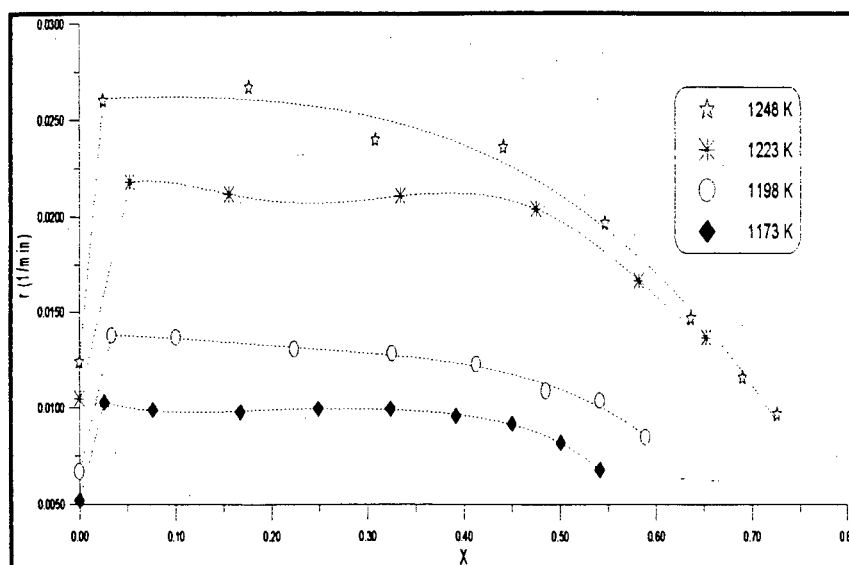


FIGURA XXVI: Taxa de reação do coque 4500 em função da conversão na gaseificação com CO_2 com temperaturas variando de 900 a 975 °C.

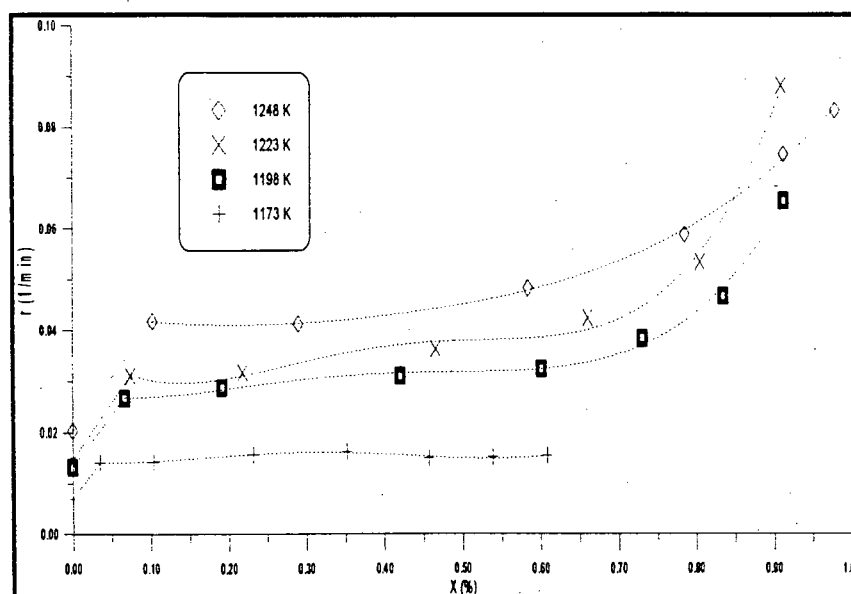


FIGURA XXVII: Taxa de reação do coque DEMI em função da conversão na gaseificação com CO_2 com temperaturas variando de 900 a 975 °C.

Pela regressão linear de $\ln k$ versus $1/T$ (FIGURAS XI e XII) tem-se a determinação dos valores da energia de ativação E_a e do fator de frequência k_0 .

Na TABELA XII estão relacionadas as energias de ativação para as amostras avaliadas.

TABELA XII: Valores das energia de ativação e fator de frequência globais para reação de gaseificação com CO_2 .

COQUES	E_a (kJ mol^{-1})	k_0 (min^{-1})	Coefficiente de Correlação
4500	167,69	$2,82 \times 10^5$	0,9987
DEMI	159,25	$1,95 \times 10^5$	0,9991

Através da relação (2.4.4) e por ter-se obtido valores próximos para os fatores de frequência, observa-se que quanto menores forem os valores das energias de ativação, maiores serão os valores para as reatividades. Assim sendo, conclui-se que o coque com menor energia de ativação terá uma maior reatividade.

Valores de energia de ativação desta ordem de grandeza, indicam uma ausência de problemas difusionais /26/. A obtenção destes valores justifica a afirmação anterior, já que trata-se da avaliação de materiais porosos, em uma região ($X=10\%$) onde a camada de cinzas não exerce influência importante em termos difusionais.

Por ter-se obtido um valor de energia de ativação para o coque DEMI, inferior à obtida para o coque 4500, conclui-se que o coque DEMI apresenta uma reatividade ligeiramente superior ao coque 4500.

A retirada de matéria inorgânica na maioria das vezes implica na diminuição da reatividade, como comprovado por Walker /47/. Neste caso esta diminuição não foi presenciada em função dos seguintes fatores:

- De acordo com a análise da matéria inorgânica por fluorescência de Raio-X, presenciou-se uma alteração significativa nos teores de silício e alumínio. Esta diminuição exercerá pouca alteração em termos de atividade catalítica, já que ambos os elementos comprovadamente não possuem atividade catalítica relevante em processos de gaseificação com CO_2 /17/.

- Mesmo não havendo modificação na composição do ferro entre o coque tratado e o não tratado, este não exercerá qualquer influência sobre a reatividade; pois como mostra a literatura o ferro só exercerá alguma atividade catalítica em processos de gaseificação onde a relação P_{CO}/P_{CO_2} é relativamente alta. Esta relação alta favorece a atividade catalítica do ferro, pois promove no mesmo uma maior estabilidade termodinâmica /48/.

- A pequena atividade catalítica observada no coque 4500 DEMI é atribuída a pequena quantidade de potássio remanescente do tratamento ácido e homogeneamente distribuída pela pirólise. A presença de potássio acarreta a interação deste componente metálico com a matéria carbonosa, dando origem a novos centros ativos /18, 47/.

- Com o processo de desmineralização presencia-se um aumento na porosidade (Microscopia Eletrônica) e um aumento na área superficial (Adsorção com CO_2) e em função deste aumento houve uma maior acessibilidade do meio gaseificante ao interior da partícula. Este acontecimento favorecerá o aumento da reatividade em contrapartida à retirada da matéria inorgânica, que contribuirá de maneira oposta.

Assim sendo, tais fatores contribuíram para que a reatividade do coque 4500 ficasse inferior a do coque 4500 DEMI.

Outro aspecto a ser ressaltado está na comparação dos valores obtidos neste trabalho com os valores obtidos por José /22/. O autor obteve, em condições experimentais semelhantes, para o coque do carvão catarinense 4500 da camada geológica Barro Branco, uma energia de ativação de $214,88 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Isto indica que o coque do carvão 4500 da camada geológica Bonito (coque avaliado neste trabalho), possui uma reatividade superior à obtida para o coque 4500 da camada Barro Branco.

CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

Um dos objetivos deste trabalho consistiu em, estipulado um mecanismo de reação (neste caso o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood), avaliar e comparar a reatividade de coques catarinenses (coque 4500 e coque 4500 DEMI) através de dados cinéticos obtidos pela gaseificação destas amostras com CO_2 (Reação de Boudouard). Foi também investigada a influência do grau de conversão sobre a reatividade, a dependência da temperatura e da pressão parcial de CO_2 no meio gaseificante, como também o efeito do produto gasoso CO sobre a velocidade de reação.

A modificação do grau de conversão para as duas amostras através da gaseificação do carvão com CO_2 , indica claramente a influência desta modificação sobre a velocidade de reação. Para a medida de reatividade dos coques 4500 e coques 4500 DEMI, utilizou-se a relação:

$$r = \frac{1}{(1-X)} \cdot \frac{dX}{dt}$$

a qual descreve melhor o comportamento destes coques.

Esta equação indica que não há praticamente alteração em termos de centros ativos com o decorrer da gaseificação, fato que é relevante em materiais de mais alta porosidade /19/.

Para o coque 4500 DEMI foi observada uma ligeira tendência para que a ordem da reação mais apropriada se situasse em uma região intermediária entre 0 e 1. Isto significa , que mesmo com o processo de desmineralização, há uma certa contribuição catalítica resultante da distribuição homogênea da matéria mineral remanescente durante o processo de decomposição térmica (pirólise) . Tal distribuição acarretará na formação de centros ativos através da interação entre alguns metais (neste caso o potássio) e a matéria carbonosa /17/.

Como terceiro passo, foi avaliada a confiabilidade do modelo de Langmuir-Hinshelwood, onde através do método da verossimilhança, comprovou-se um pequeno erro como conseqüente da linearização do modelo citado. Para a comprovação do modelo de Langmuir-Hinshelwood, procedeu-se à comparação entre a reatividade obtida pelo mesmo e a reatividade experimental. Verificou-se um alto grau de correlação entre tais reatividades, indicando assim que o modelo se adequara às condições e aos coques avaliados.

A conclusão acima pode ser comprovada, pois para altas temperaturas a reação de conversão do complexo de carbono $C(O)$ em CO_2 não é favorecida, isto é comprovado pela redução da constante k_2 de Langmuir-Hinshelwood;

Por último foi avaliada a reatividade dos coques 4500 e 4500 DEMI, onde foi observado um ligeiro aumento da reatividade do coque desmineralizado quando comparado ao não tratado. Este aumento é explicado pelo aumento da porosidade acompanhado do aumento da área superficial do coque desmineralizado, fazendo então com que a acessibilidade do meio gaseificante ao interior dos poros seja facilitada. Outra explicação está na presença de matéria mineral remanescente do tratamento ácido, que pode ter sido distribuída homogeneamente com a pirólise, acarretando a formação de novos centros ativos.

O valor obtido para a energia de ativação de $167,69 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para o coque 4500 (proveniente do carvão 4500 da camada geológica Bonito) pode ser considerado como aspecto positivo deste trabalho. José /22/ obtivera para o coque 4500 (proveniente da camada Barro Branco) em condições semelhantes, uma energia de ativação de $214,18 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Como há praticamente uma quase equivalência nos valores dos fatores de frequência para estes dois coques /22/, tem-se também uma equivalência nos valores das reatividades correspondentes, fazendo com que se espere portanto uma utilização futura da camada geológica Bonito.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- /1/ Adschiri, T.; Shiraha, T.; Kojima, T. Furusawa, T.
Prediction of CO₂ gaseification rate of char in fluidized bed gasifier.
Fuel 65 (1986) 1688
- /2/ Catálogo Citral.
Fios e fitas para resistências elétricas. São Paulo, Aços Citral.
(1994).
- /3/ Collin, G.
Neuere Technische Verfahren in the Kohle-Chemie. Chem. -Ing. -
Tech. 59 (1987) 899
- /4/ Ehrburger, P.; Addoun, F.; Donnet, J. B.
Effect of mineral matter of coals on the microporosity of charcoals.
Fuel 67 (1988) 1228
- /5/ Ergun, S.
Kinetics of the reaction of carbon dioxide with carbon. J. Phys.
Chem. 60 (1956) 480
- /6/ Esser, R.
Zür Reaktivität von Stainkohlenkoksen aus kohlen verschiedenen
Inkolungsgrades bei der Vergasung mit H₂O-H₂-Gemischen.
Diplomarbeit, Institut für Brennstoffchemie und Physikalishc-
Chemische Verfahrenstechnik der RWTH. Aachen (1983).

- /7/ Florindo, P. A.; Amorús, C. D.; Solano, L. A.
CO₂-Carbon gaseification catalyzed by Alkaline-Earths:
comparative study of the metal-carbon interaction and of the specific
activity.
- /8/ Frank, H. G.; Knop, A.
Kohleveredlung: Chemie und Technologie. Sprienger-Verlag, Berlin,
Heidelberg, New York. (1979)
- /9/ Freeman, J.; McLeold, A. I.
Fuel 62 (1983) 1090
- /10/ Fritz, O. W.; Hüttinger, K. J.
Active sites and intrinsic rates of carbon-gas reactions - a definite
confirmation with the Carbon-Carbon Dioxide reaction. Carbon 31
(1993) 6
- /11/ Fung, D. P. C.; Fairbridge, C.; Andersson, R.
Gaseification reactivity of Canadian Anthracite and semi-Anthracite
chars. Fuel 67 (1988) 753
- /12/ Gadsby, J.; Long, F. J.; Söeightholm, P.; Sykes, K. W.
The mechanism of the carbon dioxide reaction. Proc. Roy. Soc. 193
(1948)
- /13/ Gracia, X.; Radovic, L. R.
Gaseification reactivity of Chilean coals. Fuel 65 (1986)

- /14/ Gudenau, H. W.
Fluidized-Bed gaseification an in-situ gaseification of coal at the technical University at Aachen. Seminário sobre Tecnologia do Carvão/UFSC. Volume A (1991)
- /15/ Haga, T.; Nishiyama, Y.
Influence of structural parameters on coal char gaseification. Fuel **67** (1988) 743
- /16/ Hashimoto, K.; Miura, K.; Veda, T.
Correlation of gaseification rates of various coal measured by a rapid heating method in a steam atmosphere at relative low temperatures. Fuel **65** (1986) 1516.
- /17/ Hüttinger, K. J.
Reactivity of carbon towards water vapor and the influence of catalysts. Carbon 86 - 4th Int. Carbon Conf. (1986) 564
- /18/ Hüttinger, K. J.
Mechanismen und Kinetik der Vergasung von Kohlenstoff und Kohlen. Chemiker-Zeitung **112** (1988) 149
- /19/ Jenkins, R. G.; Nandi, S. P.; Walker, P. L. Jr.
Reactivity of heat-treated coals in air at 500°C. Fuel **52** (1973) 288
- /20/ Johnson, J. L.
Kinetics of Bituminous coal char gaseification with gases containing Steam and Hydrogen. Adv. Chem. Series **131** (1974) 145

- /21/ Johnson, J. L.
Chemistry of coal utilization. John Wiley and Sons, New York
(1981)
- /22/ José, H. J.
Zür Reaktivität von Koksen aus Santa Catarina-Steinkohle,
Brasilien, bei der vergasung mit Wasserdampf und Kohlendioxid.
Dissertação, RWTH Aachen (1989)
- /23/ José, H. J.; Kuhn, N.; Mendes, K. G. X.
Influência do tratamento ácido sobre a estrutura de carvões
Catarinenses. XXII ENEMP (1994) -
- /24/ José, H. J.; Hammer, H.
Anais Encuentro Latino Americano de Ingenieria Química -
Antofagasta - Chile, (1994) 356
- /25/ Jüntgen, H.; van Heek, K. H.
Kohlevergasung: Grundlagen und technische Anwendung. Verlag
Karl Thieme, München (1981)
- /26/ Kapteijn, F.; Meijer, R.; Moulijn, J.; Amorós, D. C.
On why do different carbons show different gaseification rates: a
transient isotopic CO₂ gaseification study. Carbon 32 (1994) 1223
- /27/ Keller, C.
Environmental impacts for energy production (1993)

- /28/ Kister, J.; Giuliano, M.; Dou, H.
Changes in the chemical structure of low rank coal after low temperature oxidation or demineralization by acid treatment. Fuel **67** (1988) 1077
- /29/ José, H. J.
Estudos da redução do Dióxido de Enxofre sobre coque catarinense aquecido ao rubro. Dissertação de Mestrado, Florianópolis, Santa Catarina(1984) 26-27
- /30/ Kwon, T. W.; Fung, D. P. C; Kim, S. D.
Reaction kinetics of char-CO₂ gaseification. Fuel **67** (1988) 530
- /31/ Laurendeau, N. M.
Heterogeneous kinetics of coal-char gaseification and combustion. Prog. Energy. Comb. Sci. **4** (1978) 221
- /32/ Lee, J. K.; Suh, D. J.; Park, S.; Park, D.
Effects of pirolisis conditions on the reactivity of char for the reduction of Nitric Oxide with Ammonia. Fuel **72** (1993) 935
- /33/ Levenspiel, O.
Engenharia das reações Químicas. Volume 2 (1987) 298
- /34/ Lu, G. Q.
Evolution of pore structure of high-ash char during activation. Fuel **73** (1994) 145

- /35/ Mahajan, O. P.; Walker, P. L. Jr.
Effect of inorganic matter removal from coals on their surface and chars areas. Fuel 58 (1979) 333
- /36/ Meunier, J.
Vergassung fester Brennstoffe und Oxydative Umwandlung von Kohlenwasserstoffen. Verlag Chemie, Weinheim (1962)
- /37/ Mühlen, H. J.
Zum Einfluß der Produktgase auf die Kinetik der Wasserdampf in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Dissertation, Essen (1983).
- /38/ Mühlen, H.J.; van Heek, K.H.; Jüntgen, H.
Kinetic studies of stream gaseification of char in the presence of H₂, CO₂ and CO. Fuel 64 (1985) 944
- /39/ Müller, S.
Zür Reaktivität von Stainkohlenkoksen aus kohlen verschiedenen Inkolungsgrades bei der Vergasung mit CO₂-CO-Gemischen. Dissertation, RWTH Aachen (1981)
- /40/ Ng, S. H.; Fung, P.C.; Kim, S. D.
Study of the pore structure and reactivity of Canadian coal derived chars. Fuel 67 (1988) 700
- / 41 / Osafune, K.; Marsh, H.
Gaseification kinetics of coal char in Carbon Dioxide. Fuel 67 (1988) 384

- / 42 / Radovic, L. R.; Walker, P. J. Jr.; Jenkis, R. G.
Importance of carbon active sites in the gaseification of coal chars.
Fuel 62 (1983) 849
- /43/ Rossberg, M.; Wicke, E.
Transportvorgänge und Oberflächenreaktionen bei der Verbrennung
Graphitischen Kohlenstoffs. Chem. -Ing. -Tech. 28 (1956) 181
- /44/ Siemieniewska, T.; Tomków, K.; Kacsmarczy, K. A.; Albiniaak, A.
Energy and Fuels 4, (1990) 61
- /45/ Strang, J. F.; Walker, P. L. Jr.
Carbon-carbon dioxide reaction : Langmuir-Hinshelwood kinetics at
intermediate pressures. Carbon 14 (1976) 345
- /46/ Turdogan, E. T.; Olsoon, R. G; Vinters, J. V.
Pore characteristics of carbon. Carbon 8 (1970) 545
- /47/ Walker, P. L. Jr.; Rusinko, F. Jr.; Austin, L. G.
Gas reactions of carbon. Advances in Catalysis. Vol. 11 (1959)
- /48/ Wood, B. J.; Sancier, K. M.
The mechanism of the catalytic gaseification of coal char: a critical
review. Catal. Rev. -Sci. Eng. 26 (1984) 283
- /49/ Wu, P.; Lower, W. E.; Hottel, H. C.
Reaction kinetics of Carbon Dioxide with electrode carbon particles.
Fuel 67 (1988) 205

/50/ Ziegler, A.

Die Rolle der Kohle als Energie und Rohstoffträger. Chem.-Ing.-
Tech. 60 (1988) 187